

**Entwicklung hochtemperaturstabiler Metall-Halbleiter-Kontakte
mittels Laserstrahlmikroschweißen**

Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften
Abteilung Elektrotechnik und Informationstechnik
der Universität Duisburg-Essen

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften

genehmigte Dissertation

von

Henrik Ernst
aus
Bensberg

1. Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. Roland Schmechel
 2. Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Holger Vogt
- Tag der mündlichen Prüfung: 12.10.2011

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	V
1 Einleitung.....	1
1.1 Materialien für thermische Sensoren	1
1.2 Thermische Sensoren zur Wärmeflussmessung	4
1.3 Kontaktierung von Halbleitern	6
2 Physikalische Grundlagen.....	10
2.1 Der Metall-Halbleiter Kontakt.....	10
2.1.1 Der Schottky-Kontakt	10
2.1.2 Stromtransport im Metall-Halbleiter Kontakt.....	13
2.1.3 Der Ohmsche Kontakt.....	15
2.2 Grundlagen der Lasermaterialbearbeitung.....	20
2.2.1 Absorption der Laserstrahlung.....	21
2.2.2 Schmelz- und Erstarrungsvorgänge beim Laserschweißen	26
2.2.3 Konvektion.....	30
2.2.4 Dotierungs-Segregation	31
2.2.5 Konstitutionelle Unterkühlung und Dendritenbildung	35
3 Materialauswahl.....	36
3.1 Thermoelektrische Halbleitermaterialien	37
3.1.1 Silizium	37
3.1.2 Eisendisilizid.....	39
3.1.3 Siliziumkarbid.....	39
3.2 Thermoelementmaterialien	40
3.2.1 Thermoelement Typ E	40
3.2.2 Thermoelement Typ K.....	41
3.2.3 Thermoelement Typ S und Typ B	42
3.2.4 Thermoelement Typ C	43
3.3 Metall-Halbleiter-Kontakte.....	43
3.3.1 Barrierenhöhe und Kontaktwiderstand	43
3.3.2 Reaktionen zwischen Kontaktmaterial und Halbleiter.....	50
3.3.3 Diffusion und Löslichkeit	54
3.3.4 Bildung von Störstellen.....	59
3.3.5 Der thermische Ausdehnungskoeffizient.....	65
3.3.6 Temperaturstabilität und Oxidation	68

3.4	Bewertung der Materialeigenschaften und Materialauswahl	69
3.4.1	Materialauswahl zur Kontaktierung von Silizium	69
3.4.2	Materialauswahl zur Kontaktierung von Eisendisilizid	70
3.4.3	Materialauswahl zur Kontaktierung von Siliziumkarbid	71
4	Experimentelle Methoden	73
4.1	Laserschweißen	73
4.1.1	Laserschweißgeräte	73
4.1.2	Kontaktierungsmethoden	75
4.2	Elektrische Messverfahren	81
4.2.1	Widerstandsmessung	81
4.2.2	Kontaktwiderstandsmessung mittels Vierpunktmethode	82
4.2.3	Kontaktwiderstandsmessung nach der TLM-Methode	86
4.3	Alterungstests	91
4.3.1	Thermische Dauerbelastung	91
4.3.2	Thermische Wechselbelastung	91
4.4	Rasterelektronenmikroskopie und EDX-Analyse	94
5	Ergebnisse und Diskussion	95
5.1	Kontaktierung von Silizium	95
5.1.1	Mikrostruktur und Phasenausbildung	95
5.1.2	Elektrische Eigenschaften	99
5.1.3	Alterung unter Temperaturbelastung	112
5.1.4	Alterung unter thermischer Wechselbelastung	120
5.1.5	Zusammenfassende Bewertung des Si-W-Kontaktsystems	124
5.2	Kontaktierung von Eisendisilizid	125
5.2.1	Mikrostruktur	125
5.2.2	Elektrische Eigenschaften	128
5.2.3	Alterung unter Temperaturbelastung	133
5.2.4	Thermische Wechselbelastung	149
5.2.5	Zusammenfassende Bewertung des FeSi ₂ -PtRh-Kontaktsystems	152
5.3	Kontaktierung von Siliziumkarbid	153
5.3.1	Mikrostruktur	153
5.3.2	Elektrische Eigenschaften	158
5.3.3	Alterung unter Temperaturbelastung	164
5.3.4	Zusammenfassende Bewertung des SiC-Ni-Kontaktsystems	172
6	Zusammenfassung und Ausblick	174
7	Literaturverzeichnis	179

Abkürzungsverzeichnis

T	<i>Temperatur</i>
$q\Phi_s$	<i>Austrittsarbeit des Halbleiters</i>
$q\Phi_m$	<i>Austrittsarbeit des Metalls</i>
E_C	<i>Energieniveau der Leitungsbandkante</i>
E_V	<i>Energieniveau der Valenzbandkante</i>
E_g	<i>Energielücke / Bandlücke</i>
E_F^s	<i>Fermi-Niveau des Halbleiters</i>
E_F^m	<i>Fermi-Niveau des Metalls</i>
$q\chi_s$	<i>Elektronenaffinität des Halbleiters</i>
qV_n	<i>Abstand zwischen unterer Leitungsbandkante und Fermi-Niveau des Halbleiters</i>
$q\Phi_{bn}$	<i>Potentialbarriere bei einem Metall-n-Halbleiter-Kontakt</i>
w	<i>Breite der Potentialbarriere / Verarmungsschicht</i>
N_D	<i>Ladungsträgerdichte (n-Halbleiter)</i>
J	<i>Stromdichte</i>
J_S	<i>Sättigungsstromdichte</i>
J_T	<i>Tunnelstromdichte</i>
A^*	<i>Effektive Richardson Konstante</i>
n	<i>Idealitätsfaktor</i>
m^*	<i>Effektive Masse der Ladungsträger</i>
k	<i>Boltzmann-Konstante</i>
h	<i>Planck-Konstante</i>
$q\Phi_{b0}$	<i>Barrierenhöhe bei Vorspannung 0 V</i>
$q\Delta\Phi$	<i>Barrierenabsenkung durch den Schottky-Effekt</i>
ϵ_s	<i>Permittivität des Halbleiters</i>
ρ_K	<i>Spezifischer Kontaktwiderstand</i>
R_K	<i>Kontaktwiderstand</i>
A	<i>Fläche</i>
ρ	<i>Dichte</i>
Q	<i>Wärmefluss</i>
C_p	<i>Spezifische Wärme</i>
κ	<i>Thermische Leitfähigkeit</i>
α	<i>Absorptionskoeffizient</i>
α_{eff}	<i>Effektiver Absorptionskoeffizient</i>
α_0	<i>Gitterabsorption</i>
I_0	<i>Einfallende Lichtintensität (Laserenergie)</i>

R	<i>Reflexionsvermögen</i>
n	<i>Brechungsindex</i>
k	<i>Extinktionskoeffizient</i>
λ	<i>Wellenlänge</i>
l_α	<i>Optische Eindringtiefe</i>
N_{EH}	<i>Elektronen-Loch-Paardichte</i>
σ_{FC}	<i>Wirkungsquerschnitt für Absorption freier Ladungsträger</i>
m_e	<i>Elektronenmasse</i>
m_h	<i>Löchermasse</i>
v	<i>Erstarrungsfrontgeschwindigkeit</i>
ΔH_m	<i>Schmelzenthalpie</i>
D	<i>Thermische Diffusivität</i>
τ_l	<i>Laserpulsdauer</i>
τ_m	<i>Zeitdauer in der eine Schmelze vorliegt</i>
z_l	<i>Schmelztiefe</i>
T_S	<i>Schmelztemperatur</i>
T_B	<i>Bildungstemperatur</i>
χ	<i>Oberflächenspannung</i>
l_l	<i>Diffusionslänge</i>
D_l	<i>Diffusionskoeffizient</i>
k_0	<i>Verteilungskoeffizient</i>
n_0	<i>Dotierungskonzentration</i>
C_{fest}	<i>Konzentration in der festen Phase</i>
$C_{\text{flüssig}}$	<i>Konzentration in der flüssigen Phase</i>
c	<i>Lichtgeschwindigkeit</i>
λ	<i>Wellenlänge</i>
ω	<i>Frequenz</i>
j	<i>Stromdichte</i>
d	<i>Materialdicke</i>
a	<i>Kontaktdurchmesser / Kontaktbreite</i>
L	<i>Kontaktabstand</i>
B	<i>Kontaktweite</i>
U, V	<i>Spannung</i>
I	<i>Strom</i>
R	<i>Elektrischer Widerstand</i>
E	<i>Elektrische Feldstärke</i>
σ	<i>Elektrische Leitfähigkeit</i>
q	<i>Ladung</i>

1 Einleitung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Kontaktierung thermischer Halbleitersensoren für den Hochtemperatureinsatz. Für thermische Sensoren, basierend auf dem thermoelektrischen Prinzip, sind zahlreiche Anwendungen bekannt. So steigt das Interesse an einer intelligenten Überwachung von Triebwerkskomponenten zur optimalen Betriebssteuerung durch die Messung von Wärmestrom- und Temperaturverteilungen sowie Strömungsmustern über stark temperaturbelasteten Bauteilen. Gasdrücke, Massen- bzw. Volumenströme oder Wärmeleitfähigkeiten fluider Medien sind ebenfalls mit dem thermoelektrischen Funktionsprinzip erfassbar. Die bislang verfügbaren Sensorsysteme erfüllen die daraus resultierenden Anforderungen, wie z.B. hohe Empfindlichkeit, sehr schnelles Ansprechen, geringe laterale Ausdehnung und Dicke, Langzeitstabilität bei hohen Temperaturen, nur teilweise.

Eine weitere Anwendung thermischer Wärmeflussensoren ist die Bestimmung thermophysikalischer Materialeigenschaften. In diesem Zusammenhang wurde in der Arbeitsgruppe „Thermische Sensoren“ am Institut für Werkstoff-Forschung des Deutschen Zentrums für Luft- und Raumfahrt ein hochempfindliches Sensorsystem auf der Basis von Silizium entwickelt [1], [2], [3]. Die Einsatztemperatur des Sensors überstreicht den Bereich von -150 °C bis maximal 450 °C . Die Entwicklung geeigneter Kontaktsysteme für diesen Sensor wird in der vorliegenden Arbeit beschrieben.

Für den Einsatz oberhalb 450 °C ist Silizium nicht geeignet. Hier können die Halbleiter Siliziumkarbid (SiC) oder Eisendisilizid ($\beta\text{-FeSi}_2$) verwendet werden, die gute thermoelektrische Eigenschaften und gute Stabilität bis zu hohen Temperaturen aufweisen. Auch für diese Halbleiter wurden im Rahmen dieser Arbeit Kontaktsysteme für die Anwendung bis zu einem maximalen Einsatztemperaturbereich von $600 - 800\text{ °C}$ untersucht [4], [5].

1.1 Materialien für thermische Sensoren

Thermoelektrische Sensoren für die Anwendung bei hohen Temperaturen basieren bisher in der Regel auf metallischen Materialien. Zur Steigerung der Empfindlichkeit, die

wesentlich vom Seebeck-Koeffizienten des Materials abhängt, werden sehr viele Thermoelemente (bis zu mehreren hundert Stück) zu einer sog. Thermosäule verschaltet. Eine andere Möglichkeit, die Empfindlichkeit zu steigern, bietet die Verwendung von Halbleitern, die sehr viel höhere Seebeck-Koeffizienten aufweisen als Metalle. Abbildung 1.1 zeigt den Seebeck-Koeffizient von Silizium in Abhängigkeit von der Temperatur bei unterschiedlich starker Dotierung (Berechnung nach [2], [6], [7]). Zum Vergleich ist der Seebeck-Koeffizient eines metallischen Thermoelements (Typ E: Ni90Cr10/Cu55Ni45) dargestellt.

Demnach weist Silizium im Vergleich zu Metallen einen sehr hohen Seebeck-Koeffizienten auf. Bei tiefen Temperaturen (< 300 K) können in Silizium aufgrund des sog. Phonondrag¹ [8] sehr hohe Werte des Seebeck-Koeffizienten erzielt werden, die bei etwa 100 K Werte von bis zu 100 mV/K erreichen. Oberhalb 500 °C (~ 800 K) fällt der Seebeck-Koeffizient aufgrund intrinsischer Leitung auch bei höher dotiertem Silizium (10^{18} cm^{-3}) stark ab. Da intrinsisch leitendes Silizium einen negativen Seebeck-Koeffizienten aufweist, sollte n-leitendes Material verwendet werden, um einen Vorzeichenwechsel des Seebeck-Koeffizienten und damit eine geringe Empfindlichkeit im Einsatztemperaturbereich des Sensors zu verhindern.

Für Einsatztemperaturen oberhalb 500 °C müssen andere Halbleitermaterialien verwendet werden. Siliziumkarbid (SiC) kann aufgrund der relativ großen Bandlücke (6H-SiC etwa 3,0 eV bei Raumtemperatur) und der sehr guten thermischen Stabilität bei sehr hohen Temperaturen eingesetzt werden. Relativ hohe Werte des Seebeck-Koeffizienten von bis zu 180 $\mu\text{V/K}$ konnten beispielsweise für stark dotiertes β -SiC, mit einer Stickstoff-Dotierung von $2,2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, bis zu einer Temperatur von 2000 K nachgewiesen werden [9]. Untersuchungen zum SiC gab es auch in Hinblick auf die Anwendung als Thermogeneratormaterial. Die hohe Wärmeleitfähigkeit von SiC von mehr als 300 W/mK bei

¹ Der Phonondrag beschreibt den Gitteranteil am Seebeck-Koeffizienten. Ein Temperaturgradient bewirkt, dass der Wellenvektor der Phononen eine Vorzugsrichtung aufweist. Bei einer Elektronen-Phonon-Wechselwirkung ist der Impulsübertrag vorzugsweise in Richtung des Temperaturgefälles gerichtet. Die Elektronen werden quasi vom Phononenstrom mitgezogen (daher die Bezeichnung Phonondrag).

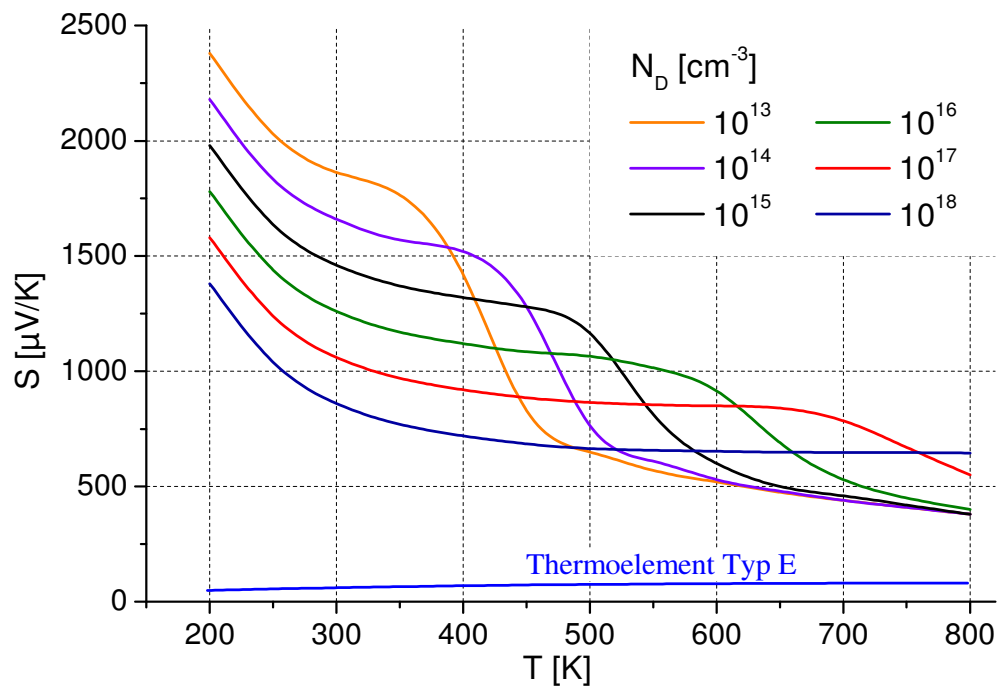


Abb. 1.1: Seebeck-Koeffizient von Silizium im Temperaturbereich zwischen 200 und 800 K in Abhängigkeit von der Dotierung (nach [2] [6], [7])

Raumtemperatur wirkt sich jedoch nachteilig auf die thermoelektrischen Eigenschaften aus. Thermoelektrische Materialien werden durch die sogenannte thermoelektrische Gütekennzahl $Z = S^2 \cdot \sigma / \kappa$ charakterisiert, wobei S für den Seebeck-Koeffizienten, σ für die elektrische Leitfähigkeit und κ für die Wärmeleitfähigkeit stehen. Für Sensorwendungen spielt der Seebeck-Koeffizient eine größere Rolle, da durch geeignete Strukturierung des Materials der Wärmeleitwert verringert werden kann.

Für Thermogeneratoranwendungen wurde versucht, mit Hilfe geeigneter Zusätze (zum Teil bis zu 60 Gew.%) die Wärmeleitfähigkeit von SiC zu verringern [10], [11], [12], [13], [14], [15]. SiC-Proben wurden durch Pressen der Ausgangspulver und anschließendes Sintern bei Temperaturen um 2100 °C hergestellt. Neben einer Verringerung der Wärmeleitfähigkeit wurde durch die Dotierung teilweise ein höherer Seebeck-Koeffizient erzielt. Bei einer SiC-Probe mit 10 Gew. % Germaniumzusatz wurde ein Seebeck-Koeffizient von mehr als 700 $\mu\text{V/K}$ in einem weiten Temperaturbereich zwischen 450 und 1000 K gemessen [15].

Halbleitendes Eisendisilizid (β -FeSi₂) wird seit vielen Jahren als Thermogeneratormaterial eingesetzt. Untersuchungen gab es auch hinsichtlich der Verwendung von Eisendisilizid FeSi₂ als Sensormaterial für Dünnschicht-Thermoelemente [16] und thermische Wärmeflussensoren [17], [18], [19], [20], [21]. Aufgrund der direkten Bandlücke gewinnt das Material an Bedeutung für die Anwendung in optoelektronischen Bauteilen als LED oder optischer Sensor, insbesondere in dem für Glasfaseranwendungen interessanten Wellenlängenbereich von etwa 1,5 μm [88]. Die Möglichkeit zur Herstellung von Dünnschichtstrukturen auf Silizium eröffnet hierbei die Möglichkeit optoelektronische Bauelemente auf einem Siliziumchip zu integrieren.

Die Verwendung von Eisendisilizid (FeSi₂) für thermische Sensoren beruht weniger auf seinem relativ bescheidenen Wirkungsgrad bei der thermoelektrischen Energieumwandlung, sondern es zeichnet sich vor allem durch seine gute Hochtemperaturstabilität (bis 900 °C einsetzbar), Oxidationsbeständigkeit, durch geringe Materialkosten, Verfügbarkeit und seine Umweltverträglichkeit im Zusammenhang mit einem relativ hohen Seebeck-Koeffizienten aus. Da FeSi₂ eine relativ geringe Bandlücke von 0,85 eV besitzt, kann nur relativ stark dotiertes Material bis zu hohen Temperaturen eingesetzt werden, ohne dass intrinsische Leitungsmechanismen spürbar werden.

Eisendisilizid wird beispielsweise durch Zulegieren von Kobalt (Fe_{1-x}Co_xSi₂) n-leitend und durch Zulegieren von Al (FeSi_{2-y}Al_y) p-leitend dotiert. Typische Werte für den Seebeck-Koeffizienten von Kobalt-dotiertem FeSi₂ mit einer Ladungsträgerdichte N_D (300 K) = $1 - 2 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ liegen zwischen 180 und 400 $\mu\text{V/K}$ im Temperaturbereich von 300 bis 1000 K. Messungen an Aluminium-dotiertem FeSi₂ (N_A (300 K) = $2 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$) im gleichen Temperaturbereich ergaben Werte für den Seebeck-Koeffizienten zwischen 130 und 400 $\mu\text{V/K}$ [23].

1.2 Thermische Sensoren zur Wärmeflussmessung

Es gibt eine Reihe von verschiedenen Ausführungsmöglichkeiten thermischer Sensoren, deren Aufbau von der jeweiligen Messgröße abhängt. Abbildung 1.2a zeigt das Prinzip eines miniaturisierten Wärmeflussensors, wie er beispielsweise auf temperaturbelasteten Bauteilen einer Turbine oder eines Flugtriebwerks eingesetzt werden könnte. Das aktive Halbleitermaterial wird elektrisch isoliert auf das Bauteil, z.B. eine Turbinen-

schaufel aufgebracht und mit einer wärmedämmenden Schicht bedeckt. Wenn die Dicke der Wärmedämmschicht über die Länge des Halbleitermaterials variiert, so erzeugt ein Wärmestrom senkrecht zum Bauteil eine laterale Temperaturdifferenz über das aktive Sensormaterial. Über die an den Enden des Halbleiters angebrachten Kontakte kann dann infolge des Seebeck-Effekts eine Spannung gemessen werden. Bei bekannter Dicke und Wärmeleitfähigkeit der Wärmedämmschicht kann daraus der Wärmefluss bestimmt werden. Einfacher und genauer ist jedoch eine experimentelle Kalibrierung des Sensors. Dieser Aufbau erlaubt eine sehr geringe Gesamtdicke des Sensors ($< 100 \mu\text{m}$), so dass der Gasstrom über der Bauteiloberfläche unbeeinflusst bleibt.

Abbildung 1.2 b zeigt schematisch den Aufbau eines Sensors nach dem Prinzip der Differenz-Thermoanalyse („Differential Scanning Calorimetry“, DSC [24], [25]) zur Bestimmung der spezifischen Wärme von Materialien. Auf der Sensorscheibe, die zentrisch an ein Heiz- bzw. Kühlsystem gekoppelt ist, befinden sich an symmetrischen Positionen zwei Aufstandsflächen für die Probentiegel. Ein Tiegel enthält das zu messende Probenmaterial und der andere ein bekanntes Referenzmaterial. In der Praxis wird auch oft mit einem leeren Referenztiegel gearbeitet. Direkt unterhalb der Aufstandsflächen ist die Sensorscheibe mit metallischen Thermoelementleitungen kontaktiert. Die Sensorscheibe bildet demnach mit den Drähten ein Differenzthermoelement, mit dem der Temperaturunterschied zwischen den Tiegelpositionen bestimmt werden kann. Wird das Gesamtsystem mit einer konstanten Rate aufgeheizt oder abgekühlt, so kommt es entsprechend der Wärmekapazität von Probe und Referenz beziehungsweise durch Phasenumwandlungen in der Probe zu unterschiedlichen Wärmeströmen zu den jeweiligen Tiegeln, so dass sich eine Temperaturdifferenz einstellt. Aus diesem Temperaturunterschied kann bei bekannten Sensoreigenschaften die spezifische Wärme oder die Phasenumwandlungsenthalpie der Probe berechnet werden. Durch die Verwendung von halbleitendem Material für die Sensorscheibe kann die Empfindlichkeit des Sensors deutlich erhöht werden. Die empfindlichkeitsbestimmende Größe $\xi = S/\kappa$ hängt von dem Verhältnis des Seebeck-Koeffizienten S zur thermischen Leitfähigkeit κ des Sensormaterials ab.

In beiden Ausführungsbeispielen kann der Sensor mit Thermoelementen kontaktiert werden, um sowohl das elektrische Signal des Sensors als auch die Temperatur unmittelbar an der Kontaktstelle zu messen. Es müssen dann Kontakte zwischen Halbleitern und

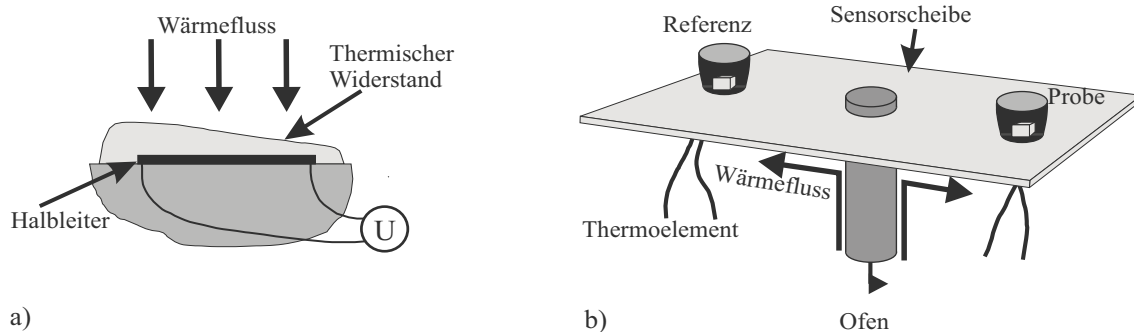


Abb. 1.2: Schematische Darstellungen thermischer Sensoren.

a) zur Messung eines durch die Oberfläche hindurchtretenden Wärmeflusses auf einem temperaturbelasteten Bauteil, b) als Thermoanalysesensor

Thermoelementlegierungen hergestellt werden, die bis zu den gewünschten Einsatztemperaturen über einen langen Zeitraum elektrisch und thermomechanisch stabil bleiben.

1.3 Kontaktierung von Halbleitern

Die Kontaktierung von Silizium für den üblichen Einsatztemperaturbereich der Mikroelektronik bis 125 °C ist technisch sehr weit fortgeschritten. Mit fortschreitender Miniatürisierung (VLSI, ULSI) der integrierten Bauelemente wurde auch eine Verkleinerung der Kontaktgeometrie angestrebt. Die sich daraus ergebenden Schwierigkeiten hinsichtlich der Stabilität² und der Vergrößerung des Kontaktwiderstandes erforderten die Entwicklung neuer Kontaktsysteme und die Verwendung anderer Kontaktierungsmetalle. Meistens erfüllt ein Metall allein nicht alle für einen guten Kontakt erforderlichen Bedingungen. Häufig werden daher zur Herstellung von Ohmschen oder Schottky-Kontakten Mehrschichtstrukturen verwendet.

Die halbleiternahe Schicht, die sog. Haftschrift, soll im Wesentlichen eine gute Haftung

² z.B. es kommt infolge der erhöhten Stromdichte zu Elektromigration, wodurch dotierende Elemente in den Halbleiter gelangen können.

aufweisen und einen möglichst geringen Übergangswiderstand besitzen. Die Dicke der Haftschrift beträgt in der Regel einige zehn bis einige hundert Nanometer. Die darüber aufgebraute Deckschrift soll von außen gut kontaktierbar (z.B. Drahtbonden) und außerdem chemisch stabil sein. Häufig verwendete Metalle sind Gold, Aluminium und Kupfer. Die Deckschrift ist in der Regel etwa 1 μm dick. Die elektrische Kontaktierung erfolgt meist mit dünnen Au- oder Al-Drähten mit einem Durchmesser im Bereich von 10 bis 50 μm . Gebräuchliche Verfahren zur Drahtkontaktierung sind das Thermo-kompressions- und Ultraschallverfahren sowie Kombinationen beider Verfahren [26].

Bei einer Reihe von Mehrschichtstrukturen können zwischen Haft- und Deckschrift intermetallische Verbindungen auftreten, die eine schlechte elektrische Leitfähigkeit aufweisen. Bei einem Einsatz bei hohen Temperaturen muss außerdem eine Diffusion des Deckschriftmetalls in den Halbleiter verhindert werden. Gold beispielsweise, das einen sehr großen Diffusionskoeffizienten in Silizium aufweist und außerdem eine niedrig schmelzende intermetallische Verbindung (Schmelzpunkt bei etwa 363 °C) mit dem Silizium eingeht, bildet Akzeptorstörstellen (siehe Kapitel 3). Durch Einfügen einer Diffusionsbarriere zwischen Haft- und Deckschrift, die verhindert, dass die Metalle der Haftschrift und der Deckschrift ineinander oder das Deckschriftmetall in den Halbleiter diffundieren, können diese unerwünschten Prozesse vermieden werden.

Metall-Halbleiter-Kontakte müssen prozessbedingt in der Regel kurzzeitig, d.h. 10 bis 60 Minuten hohe Temperaturen von bis zu 800 °C, bzw. von mehr als 1000 °C zur Herstellung Ohmscher Kontakte auf SiC, standhalten. Die in der Literatur beschriebenen Kontaktsysteme werden daher meist nur auf eine kurzzeitige Stabilität bei hohen Temperaturen untersucht. Bewährte Diffusionsbarrieren für Al und Cu Metallisierungen sind beispielsweise W, Ti, $\text{W}_x\text{Ti}_{1-x}$, Ta, WN, TiN, TaN, WC [27], [28], [29], [30], [31], [32], [33]. Um die Diffusion entlang von Korngrenzen zu verhindern, können amorphe Diffusionsbarrieren hergestellt werden, die meist eine noch bessere Stabilität aufweisen [34], [35]. Dies ist insbesondere für die Hochtemperaturelektronik von Bedeutung [36], [37].

Mit der Entwicklung der Hochtemperaturelektronik wurden Kontaktsysteme für höhere Einsatztemperaturen entwickelt. Da der Einsatz von Silizium in elektronischen Bauelementen auf relativ geringe Temperaturen unterhalb 125 °C beschränkt ist, sind nur wenige Kontaktsysteme auf langzeitliche Stabilität bei Temperaturen oberhalb 150 °C

untersucht worden. Ein System aus Ti-W wurde für einen integrierten Schaltkreis für Einsatztemperaturen bis 300 °C entwickelt und erfolgreich über 3000 Stunden getestet [38].

Bei der Entwicklung eines hochtemperaturstabilen Kontaktsystems für die Anwendung in einem thermoelektrischen Sensor (Abb. 1.2) können die oben beschriebenen üblichen Kontaktierungsmethoden nicht angewendet werden. Die Kontaktierung des Halbleiters mit einem handelsüblichen Thermoelement und die hohen Anforderungen an die langzeitliche thermische und thermomechanische Stabilität erfordern neue Kontaktstrukturen und Fertigungsverfahren. Standardthermoelemente, wie z.B. die Thermoelementtypen E und K, bestehen aus NiCr-Legierungen definierter Zusammensetzung. Die mikrotechnische Herstellung derartiger Dünnschichtkontakte ist sehr aufwendig und relativ teuer. Bei den geforderten hohen Einsatztemperaturen können Diffusion und strukturelle Veränderungen im Dünnschichtthermoelementmaterial die Thermoelementeigenschaften so verändern, dass eine Rekalibrierung erforderlich wird. Nickel bildet in Verbindung mit Silizium schon ab etwa 250 °C Nickelsilizide unterschiedlicher Stöchiometrie und mechanischer Festigkeit. Um eine Änderung der Kontakteigenschaften zu verhindern, ist eine Diffusionsbarriere erforderlich, die aufgrund der extrem hohen Einsatztemperaturen der thermoelektrischen Sensoren von bis zu 450 °C besondere Eigenschaften und Stabilität aufweisen muss. Die gestellten Anforderungen an das Kontaktsystem sind mit den üblichen mikrotechnischen Verfahren nicht realisierbar. Eine kostengünstige Alternative zu Standardstrukturierungsverfahren bei der Herstellung diskreter Einzelkontakte sind das Vakuumlöten und Laserlöten oder das Laserschweißen. Hochtemperaturvakuumlöten zur Kontaktierung von Silizium mit dünnen Thermoelementdrähten mittels gold- oder silberhaltiger Hartlote erwies sich als schwierig und technisch sehr aufwendig. Zudem zeigten diese Kontaktsysteme eine nicht ausreichende thermomechanische Stabilität bei den geforderten Einsatzbedingungen im Temperaturbereich zwischen -150 und 450 °C [39].

Mit dem Laserschweißverfahren konnte eine Methode entwickelt werden, die es erlaubt, langzeitliche stabile Kontakte bei gleichzeitig sehr geringem Kontaktwiderstand herzustellen. Die Wechselwirkung des Laserlichts mit dem Halbleiter führt zu einer Dotierungsagglomeration im Kontaktbereich und damit zu einer Verringerung des

Kontaktwiderstandes. Mit diesem Verfahren kann der Halbleiter mit dem hochtemperaturschmelzenden Metall Wolfram kontaktiert werden, welches aufgrund seiner Eigenschaften als Diffusionsbarriere besonders geeignet ist.

Die Verwendung von Lasern zur Herstellung von Metall-Halbleiter Kontakten ist bisher auf relativ wenige Anwendungsgebiete beschränkt. Der Vorteil bei der Verwendung von Lasern liegt darin, dass die zur Präparation der Kontakte notwendigen hohen Prozess-temperaturen auf den Kontaktbereich beschränkt werden können und damit eine Schädigung des Bauteils vermieden werden kann. Eine Übersicht über die Eigenschaften mittels Laserverfahren hergestellter Kontakte findet man beispielsweise in [40]. Die Wechselwirkung von Laserstrahlung mit Halbleitern und die Bildung dünner Silizidschichten auf Siliziumsubstraten zur Herstellung von Metall-Halbleiter Kontakten sowie die Bildung von Defekten in Silizium durch die Einwirkung der Laserstrahlung sind ebenfalls untersucht worden [41].

In der Elektronikproduktion gewinnt Laserstrahllöten und das Laserstrahlmikroschweißen zunehmend an Bedeutung. Diese Verfahren bieten Vorteile gegenüber den konventionellen Reflow-Verfahren hinsichtlich der voranschreitenden Integration mit sinkendem Kontaktabstand sowie den erhöhten Anforderungen bezüglich höherer Einsatztemperaturen [42], [43], [44]. Laserlöten wurde auch als Möglichkeit zur Kontaktierung von Dünnschichtsensoren (Temperatursensoren, Gassensoren, Flusssensoren) mit dicken Drähten beschrieben [45]. Zur kostengünstigen Herstellung von Rückseitenkontakten auf Siliziumsolarzellen wurde Laser-Mikrosintern als mögliches Verfahren untersucht [46], [47], [48].

2 Physikalische Grundlagen

2.1 Der Metall-Halbleiter Kontakt

Die erste systematische Untersuchung eines gleichrichtenden Metall-Halbleiter-Kontaktsystems wurde von F. Braun durchgeführt, der 1874 eine Abhängigkeit der Gesamtspannung des Systems von der Polarität der angelegten Spannung und von der Oberflächenbeschaffenheit erkannte. Wilson formulierte 1931 die Transporttheorie der Halbleiter nach der Bändertheorie. Diese Theorie wurde dann auf Metall-Halbleiter Kontakte übertragen. Im Jahre 1938 stellte W. Schottky die These auf, dass eine Potentialbarriere allein aufgrund von stabilen Raumladungen unabhängig von einer chemischen Zwischenschicht entstehen kann. Die Modellvorstellung, welche aus dieser Annahme entstanden ist, wird als Schottky-Barriere bezeichnet.

2.1.1 Der Schottky-Kontakt

Um zu zeigen, wie sich eine Schottky-Barriere ausbildet, betrachte man zunächst ein Metall und einen Halbleiter, die beide elektrisch neutral und voneinander isoliert sind. Abb. 2.1a zeigt schematisch das Bändermodell eines solchen Systems aus einem n-leitenden Halbleiter mit einer Austrittsarbeit $q\phi_s$, die kleiner als die des Metalls $q\phi_m$ ist, was im Allgemeinen zutrifft. Außerdem wird von zusätzlichen Oberflächenzuständen zunächst abgesehen.

Bringt man nun das Metall und den Halbleiter über einen elektrischen Leiter in Kontakt, so fließen Elektronen vom Halbleiter zum Metall, bis sich die beiden Fermi-Niveaus E_F^m und E_F^s im thermischen Gleichgewicht bei gleicher Energie befinden (Abb. 2.1b). Relativ zum Fermi-Niveau des Metalls hat sich das Fermi-Niveau des n-Halbleiters um die Energiedifferenz der beiden Austrittsarbeiten abgesenkt. Diese Potentialdifferenz $q\phi_m - (q\chi_s + qV_n)$ wird Kontaktpotential genannt. Hierbei sind $q\chi_s$ die Elektronenaffinität und $q\chi_s + qV_n$ die Austrittsarbeit des Halbleiters.

Verringert man den Abstand δ zwischen den beiden Oberflächen (Abb. 2.1c), so wächst

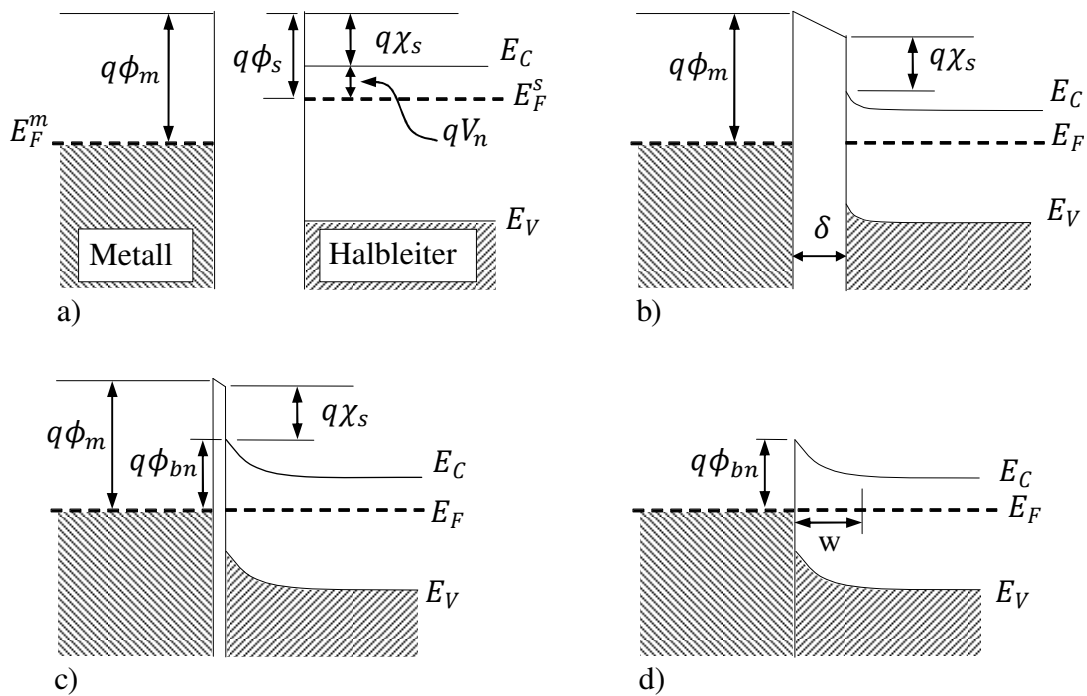


Abb. 2.1: Bandschema eines Metall-Halbleiterkontaktes (nach [49]) a) vor der Kontaktierung, b) nach der Verbindung über einen elektrischen Leiter, c) nach Verkleinerung des Abstandes δ , d) bei idealem Kontakt

die negative Ladung auf der Metalloberfläche an, die im Gleichgewicht zur positiven elektrischen Ladung des Halbleiters steht. Da es sich um einen n-leitenden Halbleiter handelt, wird die positive Ladung des Halbleiters durch oberflächennahe Elektronen kompensiert. Nahe der Oberfläche des Halbleiters entsteht eine Verarmungsschicht der Breite w , die sich, wegen der im Vergleich zum Metall relativ geringen Elektronendichte, als Raumladung positiv geladener Donatorionen ins Kristallinnere erstreckt. Die Folge ist ein elektrisches Feld innerhalb der Verarmungsschicht, das im Energieschema des Bänderbildes als ein Aufbiegen der Bänder in Erscheinung tritt.

Mit kleiner werdendem Abstand δ zwischen Metall und Halbleiter wächst die Raumladung im Halbleiter und damit die Potentialbarriere $q\phi_{bn}$ und die Breite der Verarmungsschicht w an. Abb. 2.1d zeigt die Verhältnisse bei idealem Kontakt (δ liegt im Bereich des interatomaren Abstandes) zwischen Metall und Halbleiter.

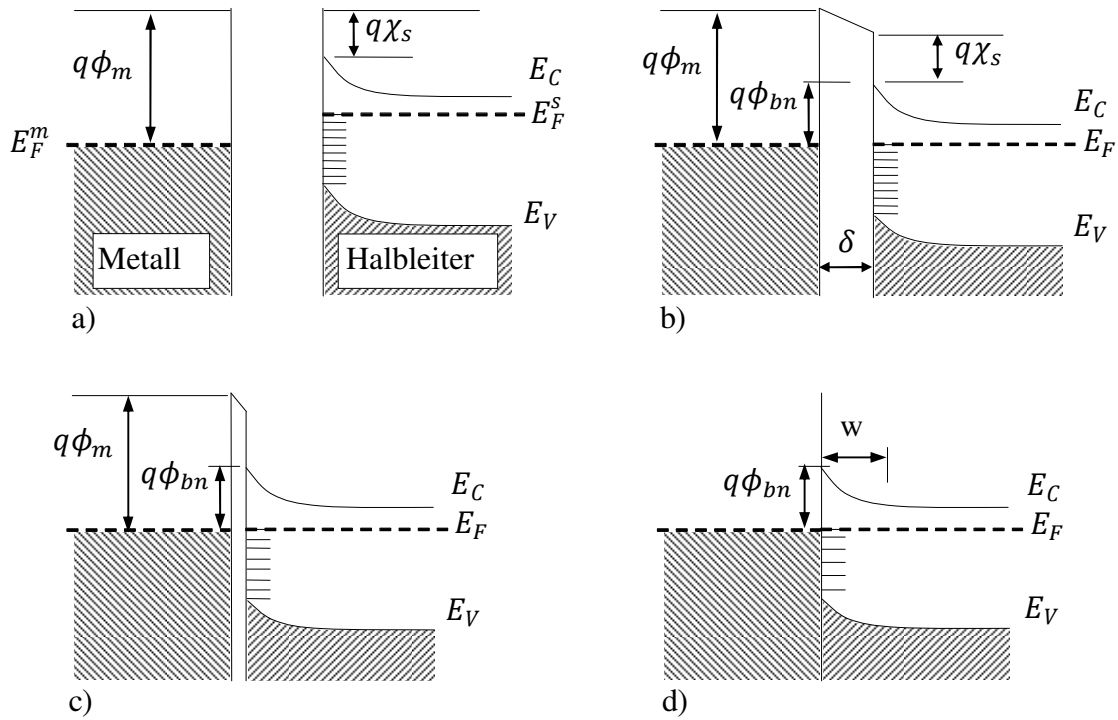


Abb. 2.2: Bandschema eines Metall-Halbleiterkontaktes unter Berücksichtigung von Oberflächenzuständen (nach [49])

Die Höhe der Potentialbarriere $q\phi_{bn}$ unter Vernachlässigung der Barrierenabsenkung durch den Schottky-Effekt³ ist dann gegeben durch:

$$q\phi_{bn} = q(\phi_m - \chi_s) \quad (2.1)$$

Die Potentialbarriere am Metall-n-Halbleiter-Kontakt ist also gleich der Differenz zwischen Austrittsarbeit des Metalls und der Elektronenaffinität des Halbleiters.

³ Der Schottky-Effekt ist die Verminderung der potentiellen Energie für die Emission von oberflächennahen Ladungsträgern durch die Bildkraft bei Anlegen eines elektrischen Feldes. Der Wert für $q\phi_{bn}$ bei Auftreten des Schottky-Effektes wäre: $q\phi_{bn} = q(\phi_m - \chi_s - \Delta\Phi)$. Die Barrierenabsenkung durch den Wert $q\Delta\Phi$ muss bei der Berechnung der Strom-Spannungs-Charakteristik berücksichtigt werden da es im Gegensatz zu $q\phi_m$ und $q\chi_s$ feldstärke- und damit spannungsabhängig ist.

Für einen idealen Kontakt zwischen einem Metall und einem p-Halbleiter gilt für die Barrierenhöhe $q\phi_{bp} = E_g - q(\phi_m - \chi_s)$, wobei E_g die Breite der Energielücke im Halbleiter ist.

Ein idealer Kontakt, wie er in Abb. 2.1d dargestellt ist, wird in der Praxis nicht erreicht, da sich normalerweise eine dünne Oxidschicht von mindestens 10 bis 20 Å und gegebenenfalls andere Verunreinigungen auf der Halbleiteroberfläche befinden. Ein realisierbarer Kontakt wird daher eher durch Abb. 2.1c repräsentiert. Angelagerte Fremdatome und das prinzipiell vorhandene Abreißen der Gitterperiodizität rufen auf der Halbleiteroberfläche Oberflächenzustände hervor, die in der bisherigen Betrachtung vernachlässigt wurden.

Abb. 2.2 zeigt das Bändermodell unter Berücksichtigung von zusätzlichen Oberflächenzuständen auf der Halbleiteroberfläche, wobei der Halbleiter noch nicht im Kontakt zum Metall steht. In diesem Fall sind die Oberflächenzustände bis zum Fermi-Niveau E_F^s besetzt. Wenn das Metall-Halbleiter System im Gleichgewicht ist, muss sich das Fermi-Niveau des Halbleiters relativ zu dem des Metalls um einen Betrag in Höhe des Kontaktpotentials vermindern, wodurch im Spalt δ ein elektrisches Feld entsteht. Ist eine ausreichende Anzahl an Oberflächenzuständen vorhanden, welche die durch die Verringerung von δ zusätzlich entstandenen Oberflächenladungen aufnehmen können, ohne dabei das Fermi-Niveau merklich zu verändern („Fermi-level pinning“), so wird die Raumladung des Halbleiters unverändert bleiben. Dadurch wird die Barrierenhöhe durch die Eigenschaften der Halbleiteroberfläche bestimmt und hängt nicht mehr unmittelbar von der Austrittsarbeit des Metalls ab.

2.1.2 Stromtransport im Metall-Halbleiter Kontakt

Der Stromtransport erfolgt beim Metall-Halbleiter Kontakt, im Gegensatz zur Halbleiter-Diode, vorwiegend durch Majoritätsladungsträger. Die zwei wichtigsten Prozesse bei angelegter Vorspannung sind der Transport der Ladungsträger über die Potentialbarriere (thermische Emission) und quantenmechanisches Tunneln der Ladungsträger durch die Potentialbarriere (Feldemission). Zusätzlich können Rekombinationströme in der Raumladungszone und Leckströme aufgrund der hohen Feldstärken, die an den Kanten des

Metall-Halbleiter Kontaktes auftreten, einen Beitrag liefern.

Bei Schottky-Dioden, auf gering dotierten Halbleitern (Si mit $N_D \leq 10^{17} \text{ cm}^{-3}$), dominiert meist der erstgenannte Transportprozess über die Potentialbarriere. Für Halbleiter mit hoher Ladungsträgerbeweglichkeit (z.B. Silizium) wird dieser Prozess hinreichend genau durch die Theorie der thermischen Emission beschrieben. Für Halbleiter mit geringer Ladungsträgerbeweglichkeit ist die Diffusionstheorie anwendbar.

Bei ausreichend hoher Ladungsträgerbeweglichkeit gilt für die Stromdichte J über die Barriere bei angelegter Spannung V folgender Zusammenhang [50]:

$$J = J_s \left[\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right] = \left[A^* T^2 \exp\left(\frac{-q\phi_{bn}}{kT}\right) \right] \left[\exp\left(\frac{q(\Delta\phi + V)}{kT}\right) - 1 \right] \quad (2.2)$$

wobei J_s die sog. Sättigungsstromdichte und

$$A^* = \frac{4\pi q m^* k^2}{h^3} \quad (2.3)$$

die effektive Richardson-Konstante ist. Hierbei bedeuten m^* die effektive Masse der Ladungsträger, k die Boltzmann-Konstante und h die Planck-Konstante. $\Delta\phi$ ist die Barrierenabsenkung durch den Schottky-Effekt.

In der praktischen Anwendung muss der Faktor A^* durch einen von der Vorspannung abhängigen Faktor A^{**} ersetzt werden (siehe hierzu [49]). Der Faktor A^{**} berücksichtigt Elektron-Phonon-Streuung in der Verarmungszone und die quantenmechanische Reflexion der Elektronen an der Potentialbarriere. Berücksichtigt man außerdem die Abhängigkeit von $\Delta\phi$ von der Vorspannung, erhält man für den Fall $V > 3kT/q$ für die Strom-Spannungs-Charakteristik:

$$J \cong J_s \exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) \quad (2.4)$$

Hierbei ist n der sogenannte Idealitätsfaktor und gegeben durch:

$$n \equiv \frac{q}{kT} \frac{\partial V}{\partial (\ln J)} = \left[1 + \frac{\partial \Delta \phi}{\partial V} + \frac{kT}{q} \frac{\partial (\ln A^{**})}{\partial V} \right]^{-1} \quad (2.5)$$

Die Sättigungstromdichte J_s kann aus der Extrapolation der I-V Kennlinie (aus dem Bereich $V > 3kT/q$) nach $V = 0$ bestimmt werden. Die Barrierenhöhe ϕ_{bn} ergibt sich dann aus:

$$\phi_{bn} = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{A^{**} T^2}{J_s} \right) \quad (2.6)$$

Bei hoch dotierten Halbleitern mit entsprechend schmalerer Potentialbarriere oder bei der Anwendung bei tiefen Temperaturen wird der Tunnelstrom zum dominierenden Transportprozess. Für den Tunnelstrom gilt folgender Zusammenhang [49]:

$$J_T \sim \exp \left(- \frac{2\phi_{bn}}{\hbar} \sqrt{\frac{\epsilon_s m^*}{N_D}} \right) \quad (2.7)$$

mit ϵ_s Permittivität des Halbleiters, m^* effektive Masse der Ladungsträger, N_D Ladungsträgerdichte. Der Tunnelstrom steigt demnach exponentiell mit $\sqrt{N_D}$ an.

2.1.3 Der Ohmsche Kontakt

Die äußere Kontaktierung eines Halbleiterbauelementes darf keinen Einfluss auf die Strom-Spannungs-Charakteristik des Bauelementes haben. Dies kann durch einen idealen Ohmschen Metall-Halbleiter Kontakt erreicht werden. Ein idealer Ohmscher Kontakt wirkt sowohl bei angelegter positiver als auch bei negativer Spannung wie ein vernachlässigbarer Ohmscher Widerstand. Er ist definiert als ein Metall-Halbleiter-Kontakt mit vernachlässigbarem Kontaktwiderstand im Vergleich zum Volumenwiderstand des Halbleiters.

Ein guter Ohmscher Kontakt kann dem Bauelement den benötigten Strom mit hinreichend kleinem Spannungsabfall über dem Kontakt verglichen zum Spannungsabfall über den aktiven Bereich des Bauelementes zur Verfügung stellen. Es steht eine große Anzahl an Ladungsträgern am Kontakt zur Verfügung. Eine wichtige Gütekennzahl für einen Ohmschen Kontakt ist der spezifische Kontaktwiderstand ρ_K , der wie folgt definiert ist:

$$\rho_K = R_K A = \left(\frac{\partial J}{\partial V} \right)_{V=0}^{-1} \quad (2.8)$$

wobei J für die Stromdichte steht.

Für einen Kontakt auf gering dotiertem Halbleitermaterial dominiert die thermische Emission den Leitungsprozess und für ρ_K erhält man [51]:

$$\rho_K = \frac{k}{qA^* T} \exp\left(\frac{q\phi_{bn}}{kT}\right) \quad (2.9)$$

Um einen kleinen spezifischen Kontaktwiderstand zu erhalten, sollte demnach die Barrierenhöhe $q\phi_{bn}$ möglichst gering sein (Abb. 2.3a). Idealerweise sollte für einen Ohmschen Kontakt auf einem n-leitenden Halbleiter ein Metall mit einer geringeren Austrittsarbeit als der Halbleiter und auf einem p-leitenden Material ein Metall mit einer

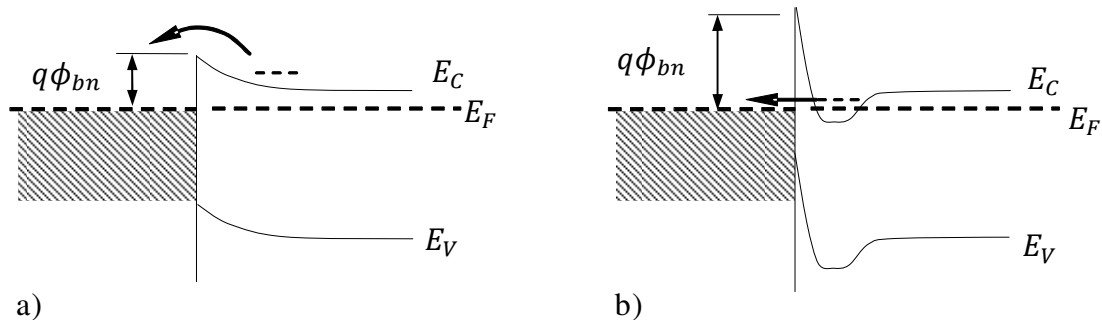


Abb. 2.3: Schematische Darstellung der Leitungsmechanismen bei Ohmschen Kontakten; a) durch eine geringe Barrierenhöhe, b) durch eine hohe Dotierung N_D des Kontaktbereiches

größeren Austrittsarbeit als der Halbleiter verwendet werden. Leider lässt sich dies nur für sehr wenige Materialsysteme erfüllen, so dass die meisten Metalle auf niedrig dotierten Halbleitern Schottky-Barrieren bilden.

In der Regel werden Ohmsche Kontakte durch eine hohe Dotierung (n^+ , n^{++} , p^+ , p^{++}) des Kontaktbereiches realisiert. Der Halbleiter wird an der Kontaktstelle so hoch dotiert, dass nach der Kontaktierung mit einem Metall infolge der geringen Breite der Potentialbarriere der Stromtransport aufgrund des Tunneleffektes vorherrscht (Abb. 2.3b).

Bei vorherrschendem Tunneleffekt findet man für den Kontaktwiderstand die Beziehung [49]:

$$\rho_K \sim \exp \left[\frac{2\sqrt{\epsilon_s m^*}}{\hbar} \left(\frac{\phi_{bn}}{\sqrt{N_D}} \right) \right] \quad (2.10)$$

Der spezifische Kontaktwiderstand hängt demnach stark von der Ladungsträgerkonzentration ab und ändert sich exponentiell um den Faktor $\phi_{bn}/\sqrt{N_D}$.

Im dazwischen liegenden Bereich, auf moderat dotierten Halbleitern, spielt die thermische Feldemission eine große Rolle, wobei Elektronen aufgrund ihrer thermischen Energie erst bei einem höheren Energieniveau die dort schmalere Potentialbarriere durchtunneln. Für den Kontaktwiderstand gilt bei der thermischen Feldemission die folgende Beziehung [52]:

$$\rho_K \sim \exp \left[\frac{2\sqrt{\epsilon_s m^*}}{\hbar} \left(\frac{\Phi_{bn}}{\sqrt{N_D}} \right) \right] \tanh \left[\frac{\hbar}{2kT} \sqrt{\frac{N_D}{\epsilon_s m^*}} \right] \quad (2.11)$$

Typische Ohmsche Leitung ist normalerweise mit einem großen Tunnelstrom verbunden. Abbildung 2.4 zeigt den theoretischen Verlauf des spezifischen Kontaktwiderstandes ρ_K in Abhängigkeit von der Dotierung für verschiedene Barrierenhöhen auf n-Typ Silizium [49]. Für geringe Dotierungen ist ρ_K unabhängig von der Dotierung und hängt nur von der Barrierenhöhe ab. Oberhalb einer Dotierungskonzentration von etwa 10^{18} cm^{-3} nimmt der Kontaktwiderstand mit steigender Dotierung und damit ansteigenden Tunnelstrom rasch ab.

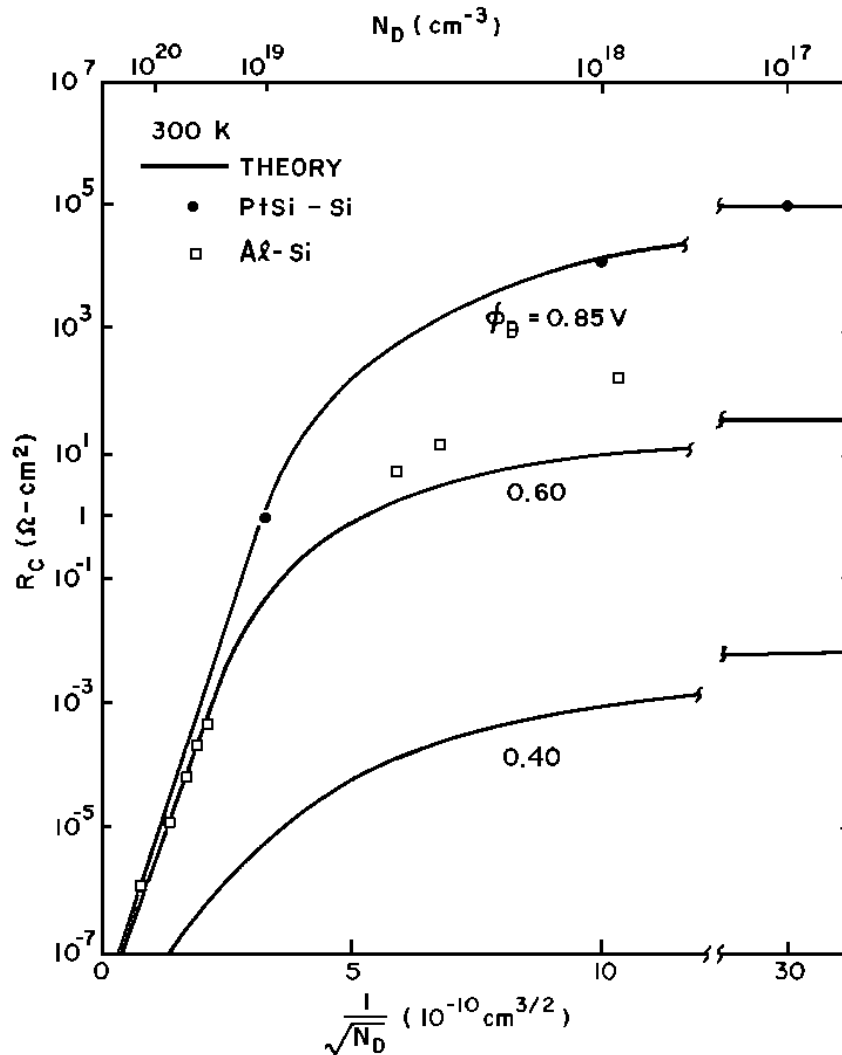


Abb. 2.4: Spezifischer Kontaktwiderstand R_C in Abhängigkeit von der Dotierung N_D und der Barrierenhöhe Φ_{bn} (0.85 eV, 0.6 eV, 0.4 eV) auf n-Typ Silizium [49]

In Abbildung 2.5 (nach Referenz [53]) ist der Temperaturverlauf des spezifischen Kontaktwiderstandes für unterschiedliche Ladungsträgerdichten und verschiedene Barrierenhöhen ($\phi_B = 0,85$ eV und $\phi_B = 0,4$ eV) dargestellt. Für gering dotiertes Material ($N_D < 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) sieht man eine starke Abhängigkeit des Kontaktwiderstandes von der Temperatur und eine nur geringe Abhängigkeit von der Ladungsträgerdichte. Mit steigender Temperatur erhöht sich die Wahrscheinlichkeit, dass thermisch angeregte Ladungsträger die Potentialbarriere überwinden können, so dass der Kontaktwiderstand rasch abnimmt (vgl. Gleichung 2.9). Bei sehr hohen Dotierungen dominiert wieder der Tunneleffekt und

nach Gleichung 2.10 wird der Kontaktwiderstand zunehmend von der Temperatur unabhängig. Der geringe Anstieg des Kontaktwiderstandes bei den sehr hoch dotierten Proben in Abb. 2.5 hängt mit einem Anstieg der effektiven Tunnelmasse bei steigender Temperatur zusammen [53]. Für Kontaktsysteme, die wie im Falle des thermischen Sensors für DSC-Anwendungen auch im unteren Temperaturbereich bis $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ einen geringen Kontaktwiderstand aufweisen sollen, ist demnach eine hohe Dotierung des Kontaktbereiches erforderlich. Dies kann beispielsweise durch Ionen-Implantation oder durch das Anlegieren eines Metalls geschehen.

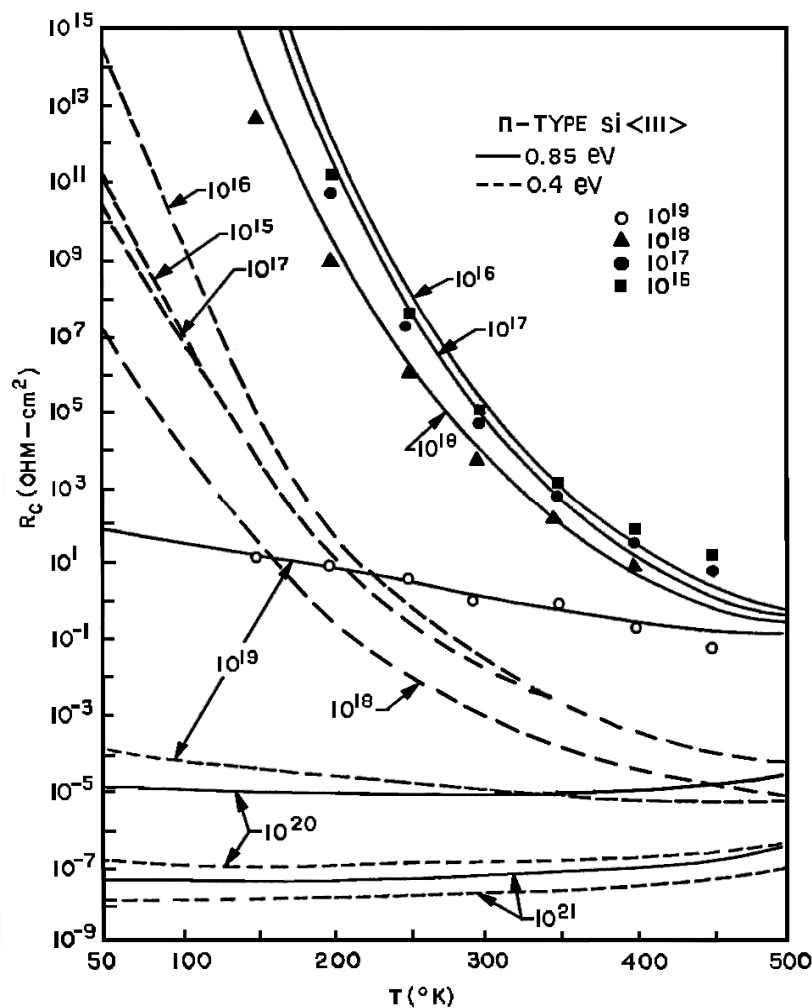


Abb. 2.5: Spezifischer Kontaktwiderstand R_C in Abhängigkeit von der Temperatur T , der Ladungsträgerdichte ($N_D = 10^{16}, 10^{17}, 10^{18}, 10^{19}\text{ cm}^{-3}$) und der Barrierenhöhe Φ_{bn} (0,85 eV und 0,4 eV) auf n-Typ Silizium [53]

2.2 Grundlagen der Lasermaterialbearbeitung

Bei der Herstellung lasergeschweißter Metall-Halbleiter-Kontakte ist die Wechselwirkung der Laserstrahlung mit den Materialien von grundlegender Bedeutung für die Mikrostruktur sowie für die mechanischen und elektrischen Eigenschaften. In diesem Abschnitt werden daher einige grundlegende Prozesse, die beim Laserschweißen zum Tragen kommen, beschrieben.

Von besonderer Bedeutung sind die Reflexion und Absorption der Laserstrahlung durch die Kontaktierungsmetalle und den Halbleiter, der Schmelz- und Erstarrungsvorgang mit konstitutioneller Unterkühlung sowie die Segregation von Dotierungselementen an der Halbleiteroberfläche.

Die Temperaturverteilung, die durch die Absorption der Laserstrahlung in dem Material vorherrscht, kann mit Hilfe der Wärmeflussgleichung berechnet werden. Bei festen Laserparametern hängt die Temperaturverteilung von der optischen Absorption des Laserlichtes in der bestrahlten Zone, von dem Transport der Wärme aus dieser Zone heraus und gegebenenfalls von der Umwandlungswärme beim Schmelzen oder Rekristallisieren des Materials ab. Bei Vernachlässigung eines Wärmetransportes durch Konvektion und thermische Strahlung kann die in einem mit dem Lasersystem festgehaltenen Koordinatensystem eindimensionale Wärmeflussgleichung verwendet werden [54]:

$$\frac{\partial T(z,t)}{\partial t} = \frac{\alpha}{\rho C_p} I(z,t) - \frac{1}{\rho C_p} \frac{\partial}{\partial z} \left[\kappa \frac{\partial T(z,t)}{\partial z} \right] \quad (2.12)$$

wobei $I(z,t)$ die Leistungsdichte der Laserstrahlung in der Tiefe z zum Zeitpunkt t ist sowie T für die Temperatur, ρ für die Dichte, κ für die thermische Leitfähigkeit, C_p für die spezifische Wärme und α für den Absorptionskoeffizienten des Materials stehen. Für ein homogen absorbierendes Material gilt für die Laserstrahlleistung [54]:

$$I(z,t) = I_0(t) \cdot (1 - R) e^{-\alpha z} \quad (2.13)$$

Hierbei sind I_0 die Ausgangsleistung des Lasers und R das Reflexionsvermögen des Materials. Der Wärmeeintrag in das Material wird demnach wesentlich durch den Absorptionskoeffizienten bestimmt, der bei Halbleitern im Bereich der Absorptionskante sehr stark von der Wellenlänge sowie der Temperatur des Substrates abhängig ist.

Der zweite Term in Gleichung 2.12 beschreibt die Abkühlung der Probe. Die Abkühlrate ist von dem vorherrschenden Temperaturgradienten im Material abhängig. Falls es zu einem Aufschmelzen des Materials kommt, bestimmt der Temperaturgradient ebenfalls die Geschwindigkeit der Erstarrungsfront, welche proportional zum Temperaturgradienten ist. Durch den exponentiellen Charakter von $I(z, t)$ hängt der sich ausbildende Temperaturgradient von der Wärmequelle ab, die ein bestimmtes Absorptionsprofil und damit ein bestimmtes thermisches Profil in der Probe vorgibt.

2.2.1 Absorption der Laserstrahlung

Die Laserstrahlung muss zunächst absorbiert werden, um einen Effekt in dem Material hervorzurufen. Die Absorptionseigenschaften der Materialien erweisen sich oft als eine kritische und bedeutsame Größe in der Lasermaterialbearbeitung, da sie, wie oben erwähnt, die Temperaturverteilung in der bestrahlten Zone bestimmen. Ein Teil der einfallenden Laserstrahlung wird an der Oberfläche reflektiert der andere Teil absorbiert. Das Reflexionsvermögen R und der Absorptionskoeffizient α sind gegeben durch [55]:

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}, \quad (2.14)$$

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}, \quad (2.15)$$

wobei n der Brechungsindex und k der Extinktionskoeffizient sind. Oftmals verwendet man als Parameter die optische Eindringtiefe $l_\alpha = 1/\alpha$.

Abb. 2.6 zeigt das Reflexionsvermögen und den Absorptionskoeffizienten von einkristallinem Silizium in Abhängigkeit von der Wellenlänge (nach Referenz [56]). Für Wellenlängen kleiner $1,13\mu\text{m}$ ($\hbar\omega = 1.1\text{ eV}$) steigt der Absorptionskoeffizient demnach

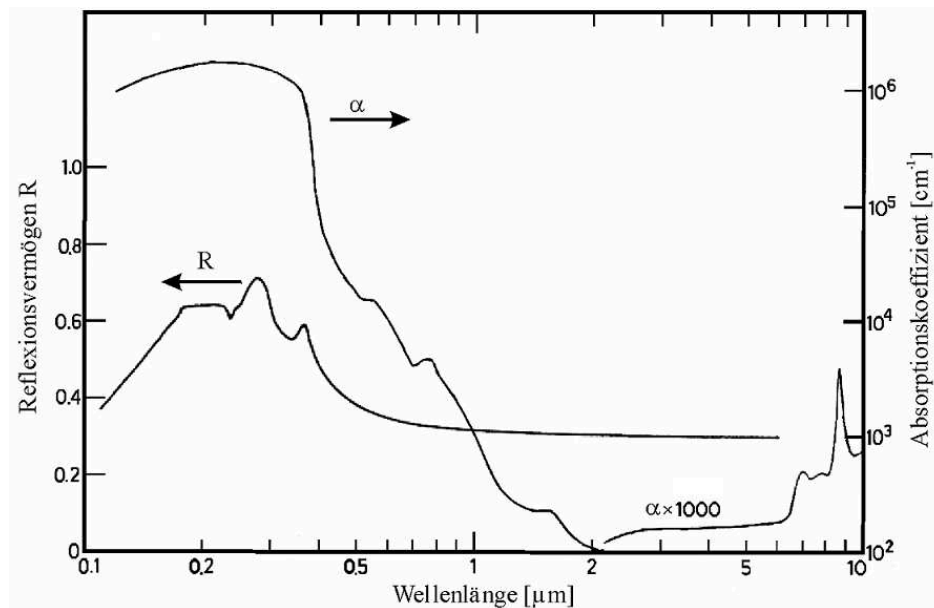


Abb. 2.6: Absorptionskoeffizient α und Reflexionsvermögen R von einkristallinem Silizium in Abhängigkeit von der Wellenlänge (aus Referenz [56])

mit geringer werdender Wellenlänge an. Ein sehr starker Anstieg wird im Bereich von $0,36 \mu\text{m}$ ($\hbar\omega = 3,4 \text{ eV}$) beobachtet. Bei dieser Photonenenergie erfolgt die Anregung von Elektronen in das Leitungsband über die direkte Bandlücke ohne Änderung des Wellenvektors (kein Phonon erforderlich). Oberhalb von $1,13 \mu\text{m}$ ist der Absorptionskoeffizient sehr gering.

In Abb. 2.7 ist die absorbierte Laserstrahlungsleistung als Funktion der Tiefe z bei Raumtemperatur für verschiedene Laserwellenlängen dargestellt (Berechnung nach dem Lambert'schen Gesetz: $I/I_0 = e^{-\alpha z}$). Die in dieser Arbeit verwendete Laserwellenlänge ($\lambda = 1,064 \mu\text{m}$) wird demnach, aufgrund des vergleichsweise geringen Absorptionskoeffizienten, relativ schlecht absorbiert und besitzt eine große optische Eindringtiefe von etwa $200 \mu\text{m}$.

Bei Halbleitern ist der Absorptionskoeffizient insbesondere bei Wellenlängen in der Nähe der Absorptionskante sehr stark von der Temperatur, der Ladungsträgerdichte, der Dotierungskonzentration und von Kristallstrukturfehlern abhängig [57], [54]. Die Temperaturabhängigkeit kann mit der Phononenwechselwirkung, der Abhängigkeit der Bandlücke von der Temperatur und der thermisch induzierten Ladungsträgerdichte begründet werden.

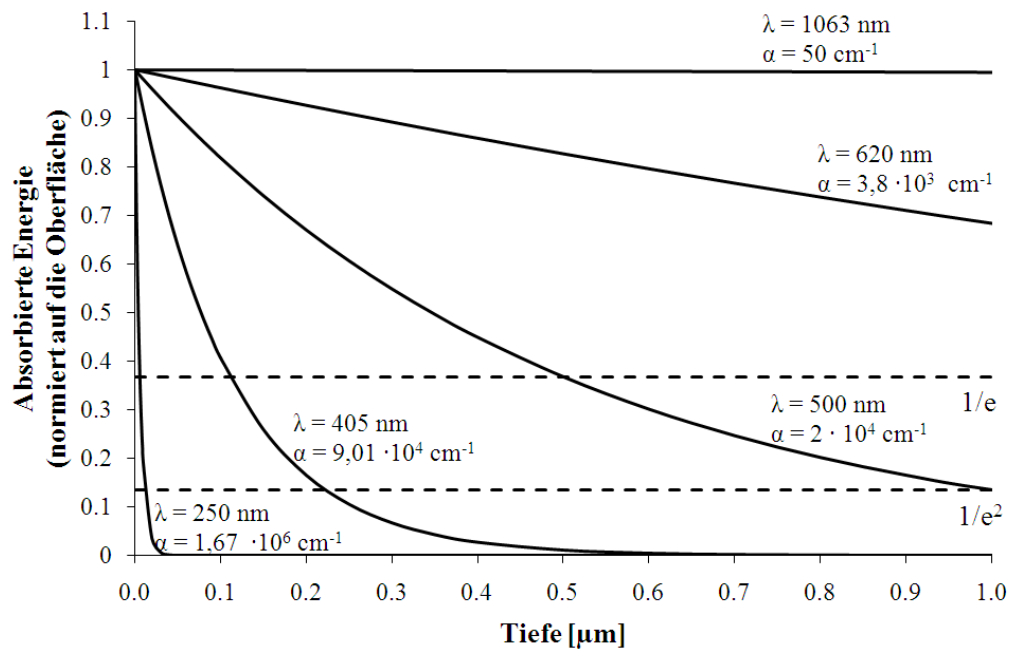


Abb. 2.7: Energieabsorptionsprofil in einkristallinem Silizium. Berechnung nach dem Lambert'schen Gesetz für verschiedene Wellenlängen bei Raumtemperatur. Der Schnittpunkt mit der $1/e$ -Linie markiert die Eindringtiefe $1/\alpha$.

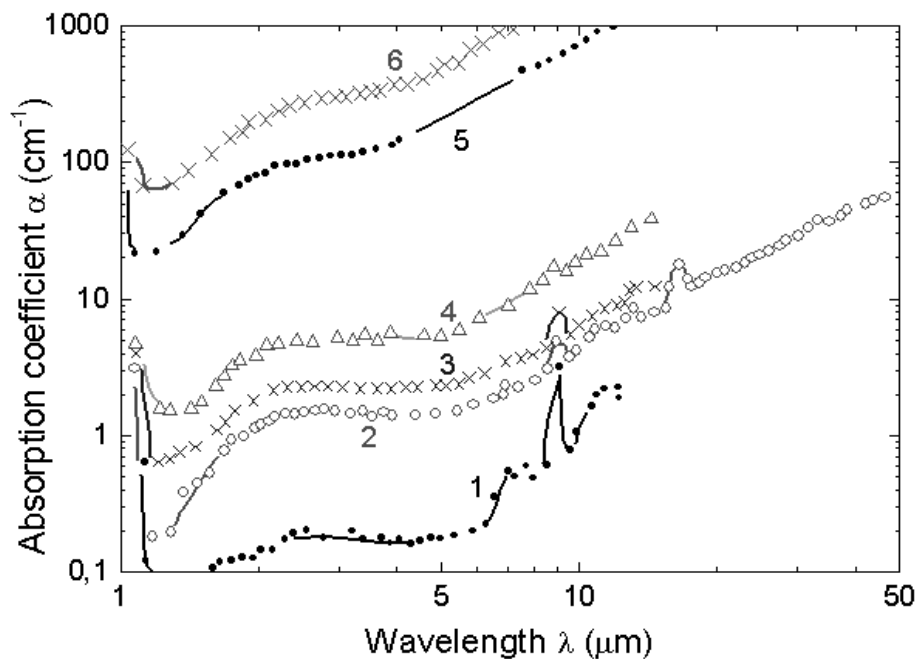


Abb. 2.8: Absorptionskoeffizient von monokristallinem n-leitendem Silizium in Abhängigkeit von der Wellenlänge und der Ladungsträgerdichte ($T=297 \text{ K}$): (1) $1,4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, (2) $8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, (3) $1,7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, (4) $3,2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, (5) $6,1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, (6) $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ (nach Referenz [59]).

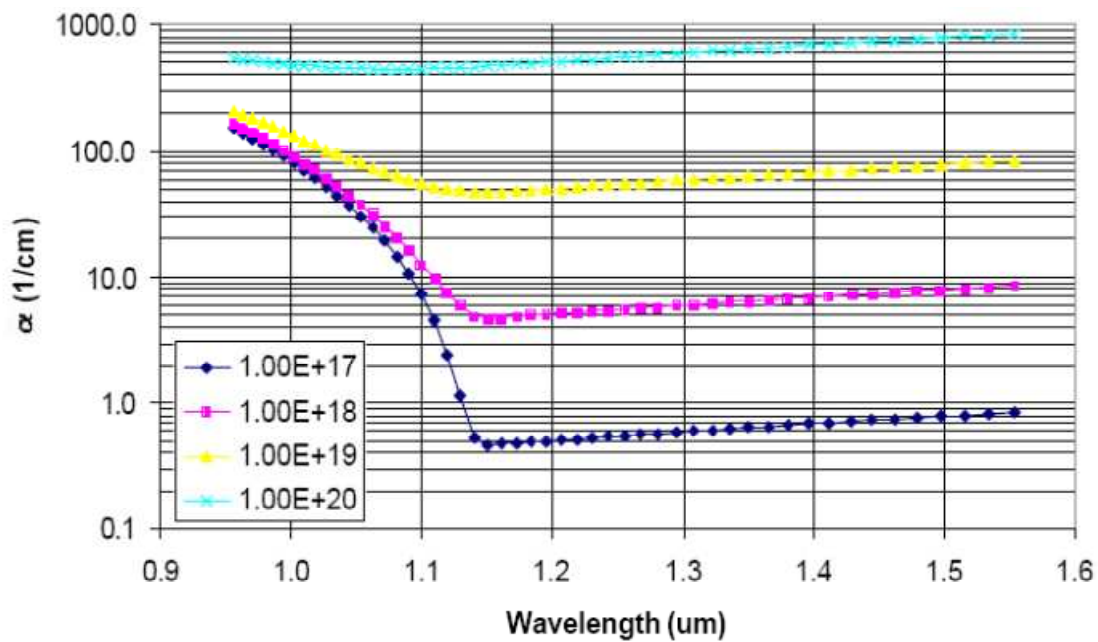


Abb. 2.9: Absorptionskoeffizient von monokristallinem n-leitendem Silizium in Abhängigkeit von der Wellenlänge und der Ladungsträgerdichte im Wellenlängenbereich zwischen 950 und 1550 nm [61]. Insbesondere oberhalb von $1,13 \mu\text{m}$ wird eine deutliche Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten von der Ladungsträgerdichte beobachtet.

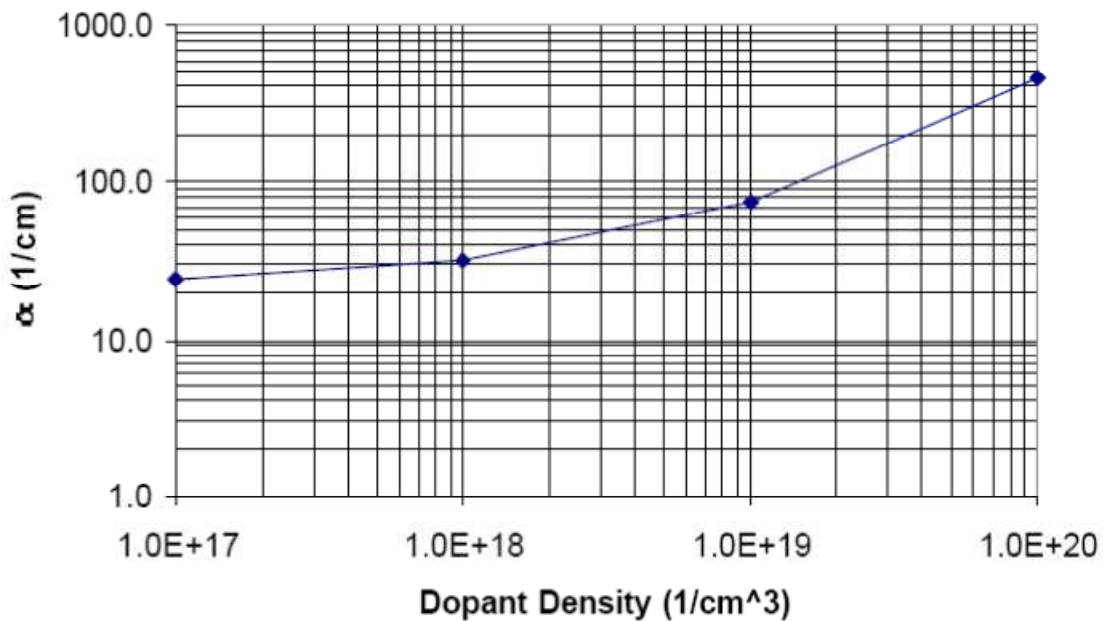


Abb. 2.10: Absorptionskoeffizient von n-leitendem Silizium in Abhängigkeit von der Ladungsträgerdichte für die verwendete Laserwellenlänge 1064 nm [61].

In indirekten Halbleitern, wie Silizium, sind Phononen für die Absorption von Licht bei Photonenenergien nahe der Bandlücke notwendig. Da mit steigender Temperatur die Anzahl der Phononen ansteigt, wächst damit auch die Wahrscheinlichkeit der Phononenabsorption stark an. Mit steigender Temperatur nimmt außerdem die Breite der Bandlücke $E_g(T)$ in Halbleitern ab, wodurch mehr Elektron-Loch-Paare durch die Einwirkung des Laserlichts erzeugt werden und damit $\alpha(T)$ ansteigt.

Zusätzlich können thermisch induzierte Ladungsträger einen Beitrag zur Erhöhung des Absorptionskoeffizienten liefern. Der letzte Beitrag kann in einem effektiven Absorptionskoeffizienten α_{eff} ausgedrückt werden [57], [56]:

$$\alpha_{\text{eff}} = \alpha_0 + N_{\text{EH}} \sigma_{\text{FC}} \quad (2.17)$$

wobei α_0 für die verbleibende Gitterabsorption (Intraband und Phononenkopplung) steht und N_{EH} die Elektronen-Loch-Paar-Dichte sowie σ_{FC} der Wirkungsquerschnitt der freien Ladungsträger für die Absorption bedeutet.

Für die Temperaturabhängigkeit der Ladungsträgerdichte N_{EH} gilt folgende Beziehung [58]:

$$N_{\text{EH}} = 2 \left(\frac{2\pi kT}{h^2} \right)^{3/2} \cdot (m_e m_h)^{3/4} \cdot \exp \left[-\frac{E_g(T)}{2kT} \right] \quad (2.18)$$

Hierbei sind m_e und m_h die effektiven Massen der Elektronen und Löcher, k die Boltzmann-Konstante, h die Planck-Konstante. Durch die Temperaturabhängigkeit der Bandlücke E_g ist der Anstieg der Ladungsträgerdichte schneller als exponentiell. Die thermisch induzierte Absorption durch freie Ladungsträger („Free Carrier Absorption“, FCA) bestimmt die Absorption von Infrarotstrahlung in Germanium und Silizium und wird wegen des mehr als exponentiellen Anstiegs häufig als „thermal run away“ bezeichnet.

Eine Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten von der Dotierungskonzentration wird insbesondere für Wellenlängen im Infrarotbereich oberhalb der Absorptionskante beobachtet. Abbildung 2.8 zeigt den Absorptionskoeffizienten von einkristallinem n-Typ

Silizium für Wellenlängen zwischen 1,0 und 50 μm (nach [59]). Mit steigender Dotierungskonzentration nimmt demnach das Absorptionsvermögen insbesondere für Wellenlängen oberhalb der Bandkante ($\lambda \geq 1.1 \mu\text{m}$) zu. Auch für die hier verwendete Laserstrahlung mit einer Wellenlänge von $\lambda = 1.064 \mu\text{m}$ wurde eine geringe Abhängigkeit von der Dotierungskonzentration ermittelt. Für As-dotierte Proben mit einer Dotierungskonzentration von 10^{16} , 10^{19} und 10^{20} cm^{-3} wurden Werte für α von 30, 60 und 600 cm^{-1} gefunden [60]. Im Falle der geringsten Dotierung wird 26 % des nicht reflektierten Laserlichtes innerhalb der ersten 100 μm absorbiert, jedoch 45 % beziehungsweise 100 % bei den höher dotierten Proben mit einer Dotierungskonzentration von 10^{19} bzw. 10^{20} cm^{-3} . Falk [61] untersuchte die Abhängigkeit Absorptionskoeffizient von monokristallinem n-leitendem Silizium von der Ladungsträgerdichte im Wellenlängenbereich zwischen 950 und 1550 nm (Abb. 2.9). Für die Laserwellenlänge von 1064 nm wurde mit steigender Ladungsträgerdichte von $1 \cdot 10^{17}$ bis $1 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ eine Zunahme des Absorptionskoeffizienten von 25 bis etwa 450 ermittelt (Abb. 2.10).

Da die Erstarrungsvorgänge in kritischer Weise von der erreichten Temperatur abhängen, können sich geringe Unterschiede im Absorptionsvermögen auf den Erstarrungsprozess und der damit verbundenen Segregation von Dotierungselementen auswirken. Dies wird in den folgenden Abschnitten detailliert beschrieben.

2.2.2 Schmelz- und Erstarrungsvorgänge beim Laserschweißen

Laserschweißen ist mit einem Schmelzen der Materialoberfläche bis zu einer bestimmten Tiefe z_1 verbunden (vgl. Abb. 2.11a, nach [57]). Dadurch sind die Prozessraten, wie die Reaktion zwischen den Materialien (z.B. Silizidbildung), die Diffusion eines Elementes oder das Mischen von Materialkomponenten stark erhöht.

In Abb. 2.11b ist schematisch der Temperaturverlauf an der Materialoberfläche in Abhängigkeit von der Zeit für einen einzelnen Laserpuls der Länge τ_1 dargestellt. Die Oberflächentemperatur steigt zunächst rasch an bis nach einer Zeit τ_s der Schmelzpunkt erreicht wird. Hier verlangsamt sich die Zunahme der Temperatur zunächst, da die absorbierte Laserenergie die nötige Schmelzenthalpie aufbringen muss.

Nach einer Zeit $\tau_m(z_1)$ ist die Oberfläche bis zu einer Tiefe z_1 aufgeschmolzen. Die Ober-

flächentemperatur steigt wieder an sobald die Schmelzfront mit der Temperaturfront übereinstimmt. Zum Ende des Laserpulses nach der Zeit τ_l erreicht die Oberflächentemperatur ein Maximum, danach kühlt das System wieder ab und erstarrt. In vielen Fällen der Lasermaterialbearbeitung sind die Aufwärm- und Abkühlzeiten so kurz, dass es zu einer Überhitzung der festen Phase und Unterkühlung der flüssigen Phase kommt (gepunktete Linien in Abb. 2.11b). Die genaue zeitliche Entwicklung der Oberflächentemperatur hängt von dem bearbeiteten Material, der Laserintensität, der Pulsdauer und Pulsform und gegebenenfalls von Konvektionsströmungen ab.

Eine genauere Beschreibung der Temperaturverteilung bei der Lasermaterialbearbeitung mit bestimmten Randbedingungen, wie den Schmelz- und Erstarrungsvorgängen, findet man beispielsweise in [57], [54], [56]. Man geht hierbei von der Wärmeflussgleichung (Gl. 2.12) für die feste und flüssige Phase aus und löst diese unter Berücksichtigung der Schmelzwärme der fortschreitenden Schmelzfront. Eine wichtige Schlussfolgerung der Berechnungen ist, dass eine Schmelzfront von der Oberfläche her in den Festkörper in einer Zeit vergleichbar mit der Laserpulsdauer ausbreitet. Die maximale Dicke des geschmolzenen Bereiches hängt dabei von der Energiedichte des Laserpulses und von

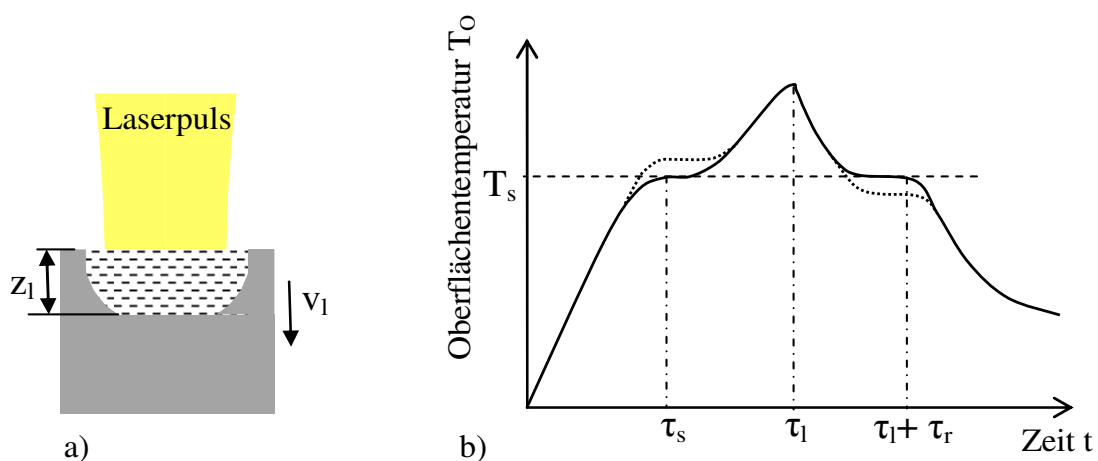


Abb. 2.11: Laserinduziertes Schmelzen einer Halbleiteroberfläche (nach Referenz [57]).

a) Schematische Darstellung des Schmelzvorgangs mit der Schmelztiefe z_l und der Schmelzfrontgeschwindigkeit v_l .

b) Zeitlicher Verlauf der Temperatur an der Halbleiteroberfläche. T_s ist die Schmelztemperatur, τ_s die Zeit bis zum Schmelzen, τ_l die Laserpulsdauer und $\tau_l + \tau_r$ die Zeit bis zur Wiedererstarrung

den Absorptionseigenschaften des Materials ab.

Die Zeitdauer in der die Oberfläche geschmolzen ist beträgt nach Abbildung 2.11b $t_m \approx \tau_l + \tau_r - \tau_s$. Für hochenergetische Laserpulse mit einer Pulsdauer τ_l die lang gegenüber der Zeit τ_s ist gilt näherungsweise $t_m \approx \tau_l + \tau_r$.

Die Geschwindigkeit der Erstarrungsfront wird durch den Wärmetransport von der Erstarrungsfront in den Festkörper bestimmt. Dies hängt wesentlich von dem Temperaturgradienten $\partial T / \partial z$ direkt hinter der Erstarrungsfront ab. Ein einfacher Zusammenhang, der eine grobe Abschätzung der Erstarrungsfrontgeschwindigkeit erlaubt, ist gegeben durch [54]:

$$v = \frac{\kappa}{\Delta H_m \rho} \left(\frac{\partial T}{\partial z} \right) \quad (2.19)$$

Hierbei sind κ die Wärmeleitfähigkeit im Bereich der Grenzfläche (also etwa bei der Schmelztemperatur T_s), ΔH_m die Schmelzenthalpie und ρ die Dichte des Materials. Der Temperaturgradient in der flüssigen Phase wird vernachlässigt, was insbesondere bei langen Laserpulsen zu Fehlern in der Abschätzung führt.

Die Temperaturverteilung wird durch den Zusammenhang aus Energieeintrag und Wärmeabfluss bestimmt. Die Erstarrungsfrontgeschwindigkeit ist daher abhängig von der Pulsdauer und von der thermischen Diffusivität des Festkörpers. Die Geschwindigkeit kann zum einen durch die Änderung der thermischen Diffusivität, z.B. durch Änderung der Substrattemperatur, und zum anderen durch den Energieeintrag, z.B. durch die Laserpulsdauer, kontrolliert werden. Es kann gezeigt werden, dass mit zunehmender Laserpulsdauer und zunehmender Laserpulsenergie eine Verringerung der Erstarrungsfrontgeschwindigkeit eintritt [54]. Für einen Laserpuls mit einer Energiedichte, welche im Bereich des Schwellenwertes für das Aufschmelzen der Halbleiteroberfläche liegt, verläuft der Schmelz- und Erstarrungsvorgang in einem Zeitraum vergleichbar mit der Laserpulsdauer. Der Temperaturgradient, der sich im Bereich der Erstarrungsfront einstellt, wird durch den Wärmefluss in einem Zeitraum der Pulsdauer bestimmt, so dass im

Fälle von Silizium folgende Abschätzung gilt [54]:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial z}\right) \approx \frac{T_s}{\sqrt{2D\tau_l}} \approx \frac{2 \cdot 10^3}{\sqrt{\tau_l}} \quad (K/cm) \quad (2.20)$$

T_s ist die Schmelztemperatur des Halbleiters (T_s - Silizium: 1412 °C), D die thermische Diffusivität und τ_l die Laserpulsdauer in Sekunden. Für Laserpulse mit Pulslängen im Bereich von 0,5 bis 2 ms (übliche Pulslänge beim Laserschweißen) ergibt sich ein Temperaturgradient von etwa $4 \cdot 10^4 \leq \partial T / \partial z \leq 9 \cdot 10^4 \text{ K/cm}$. Mit diesem Wert kann eine Abschätzung der Erstarrungsfrontgeschwindigkeit in Silizium nach Gleichung 2.19 erfolgen. Mit $\kappa \approx 0,2 \text{ J/s cm K}$, $\Delta H \approx 1790 \text{ J/g}$ und $\rho = 2,33 \text{ g/cm}^3$ ergibt sich ein Wert von $1,9 \leq v \leq 4,3 \text{ cm/s}$. Dies ist ein relativ geringer Wert im Vergleich zu den Geschwindigkeiten von mehreren m/s, die mit ns-Laserpulsen erreicht werden.

Bei sehr hohen Energiedichten hält der Schmelzvorgang über einen so langen Zeitraum an, dass die Erstarrung nach dem Ende des Laserpulses einsetzt und die Temperaturverteilung unabhängig von der Erhitzungsform ist. Numerische Simulationen haben gezeigt, dass die Oberfläche über einen Zeitraum proportional zu E^2 (E – Energiedichte) im geschmolzenen Zustand verbleibt [54]. Ersetzt man in Gleichung 2.20 die Pulsdauer τ_l durch diesen Zeitraum, kann wiederum der Temperaturgradient und daraus mit Gleichung 2.19 die Erstarrungsfrontgeschwindigkeit ermittelt werden, die nun proportional zu $1/E$ ist. Die maximale Rekristallisationsgeschwindigkeit wird für geringe Pulsdauern und Pulsenergiedichten erhalten, die nahe dem Schwellenwert für das Aufschmelzen der Oberfläche sind. Der oben angegebene Wert von 4,3 cm/s stellt demnach bei Verwendung von Pulslängen von $\geq 0,5 \text{ ms}$ eine obere Grenze dar. Hohe Energiedichten führen zu größeren Schmelztiefen bei abnehmender Erstarrungsfrontgeschwindigkeit.

Die Geschwindigkeit der Grenzfläche zwischen der flüssigen und festen Phase ist ein kritischer Parameter bei dem Erstarrungsvorgang hinsichtlich Dotierungssegregation und Löslichkeit, sowie der konstitutionellen Unterkühlung. Darauf wird in Kapitel 2.2.4 und 2.2.5 noch genauer eingegangen.

2.2.3 Konvektion

Das Schmelzen der Halbleiteroberfläche unter Einwirkung der Laserstrahlung, insbesondere bei langen Laserpulsen (im ms-Bereich) hoher Energie, kann zu Konvektionsströmungen in der geschmolzenen Schicht führen, die den Materialtransport beziehungsweise die Vermischung der Materialkomponenten beschleunigt. Der Materialtransport kann um ein Vielfaches schneller erfolgen als alleine durch Diffusion. Konvektion kann daher einen wesentlichen Effekt beim Laserschweißen bezüglich Oberflächendotierung oder Dotierungssegregation sowie bei der Legierungsbildung haben.

Der Ursprung solcher Konvektionsströmungen rührt zum Einen aus Dichteunterschieden aufgrund des Temperaturgradienten in z-Richtung her. Bei fokussierter Laserstrahlung kommt zudem noch ein lateraler Temperaturgradient $T(h_l, r)$ hinzu, der einen Gradienten in der Oberflächenspannung χ zur Folge hat. Bei fokussierter Laserstrahlung dominieren die Konvektionsströme, die durch die variierende Oberflächenspannung des Materials hervorgerufen werden (Marangoni Konvektion) [57].

Marangoni-Konvektion führt in aller Regel zu einer Deformation der Oberfläche, wie es schematisch in Abb. 2.12 dargestellt ist. Die Richtung der Konvektionsströmung und die Deformation der Oberfläche hängt vom Vorzeichen von $d\chi/dT$ ab. Eine derartige Deformation wurde insbesondere bei der Kontaktierung von Silizium beobachtet, bei der die Oberfläche direkt durch die Laserstrahlung aufgeschmolzen wurde.

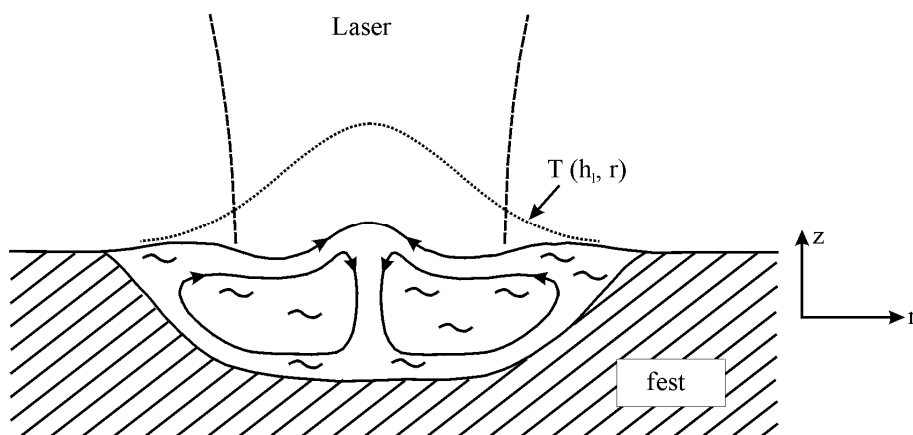


Abb. 2.12: Schematische Darstellung der Temperaturverteilung $T(h_l, r)$ und der Konvektionsströme aufgrund der temperaturabhängigen Änderung der Oberflächenspannung (nach Referenz [57]).

2.2.4 Dotierungs-Segregation

Durch Diffusion und Konvektion in der flüssigen Phase während dem Laserschweißen von Metall-Halbleiterkontakten kommt es zu einer Neuverteilung der ursprünglichen Dotierung und gegebenenfalls zur Bildung neuer Störstellen durch die Diffusion des Kontaktierungsmetalls in den Halbleiter. In der geschmolzenen Phase sind die Diffusionskoeffizienten D_l wesentlich größer als in der festen Phase⁴. In Silizium liegen sie beispielsweise im Bereich $10^{-4} \leq D_l \leq 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ [57]. Die Diffusionslänge eines Fremdstoffes im Halbleiter kann aus der Beziehung $l_l \approx 2\sqrt{D_l t_m}$ abgeschätzt werden, wobei t_m die Zeit bedeutet, in der die Oberfläche geschmolzen ist. Die Diffusionslänge l_l ist im Allgemeinen deutlich geringer als die Schmelztiefe z_l . Experimentelle Untersuchungen haben jedoch gezeigt, dass bei Oberflächendotieren und Legieren in Halbleitern mit gepulsten Lasern die Elemente meist bis zur maximalen Schmelztiefe gut durchmischt sind. Dieses schnelle Vermischen kann nur mit Konvektionsströmungen oder Oberflächeninstabilitäten in der flüssigen Phase verstanden werden [57].

Die unterschiedliche Löslichkeit und Diffusionskoeffizienten in der flüssigen und festen Phase führen zu einer Neuverteilung und Segregation der Dotierungselemente im Halbleiter. Die endgültige Gestalt des Konzentrationsprofils nach der Wiedererstarrung hängt dabei von dem Verteilungskoeffizienten und den Diffusionsgeschwindigkeiten im Festkörper und in der Schmelze ab. In Abb. 2.13 ist die Situation für den Fall dargestellt, dass der Verteilungskoeffizient k_0 kleiner eins ist und sowohl in der festen als auch in der flüssigen Phase der Konzentrationsausgleich durch Diffusion eingeschränkt ist. Dieser Fall tritt angesichts der hohen Abkühlraten, also sehr großen Geschwindigkeit der Erstarrungsfront, beim Laserschweißen ein. In der Schmelze ist zunächst die gleich verteilte Konzentration n_0 der Dotierung vorhanden. Zu Beginn wird die Schmelze mit einer Konzentration $k_0 n_0$ erstarren. Mit fortschreitender Erstarrung reichern sich die Dotierungsatome, die an der Erstarrungsfront nicht in den Kristall eingebaut wurden, in der

⁴ Diffusionskoeffizienten verschiedener Elemente in Silizium unterhalb der Schmelztemperatur sind in Kapitel 3 angegeben.

Schmelze an. Ist die Diffusion in der Schmelze gegenüber der Erstarrungsfrontgeschwindigkeit gering, so verbleiben die Dotierungsatome innerhalb eines kleinen Bereiches an der Erstarrungsfront, so dass die Zusammensetzung der Restschmelze weiter entfernt von der Erstarrungsfront unverändert bleibt.

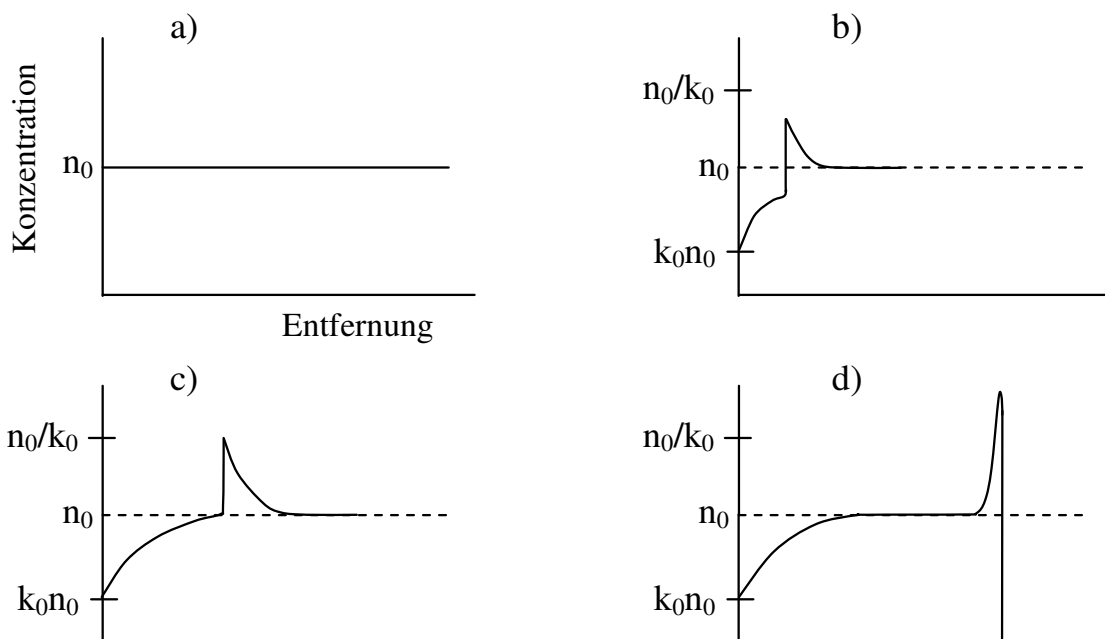


Abb. 2.13: Konzentrationsprofil in der flüssigen und festen Phase zu unterschiedlichen Zeitpunkten des Erstarrungsvorgangs (nach Referenz [54]).

a) Flüssig, b) Einsetzende Erstarrung mit der Konzentration $k_0 n_0$, c) Anreicherung von Dotierung in der Schmelze bis zu einer Konzentration n_0/k_0 , d) Erstarrung mit Segregation der an der Schmelzfront angereicherten Dotierung an der Oberfläche.

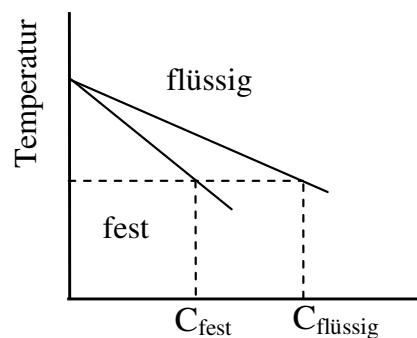


Abb. 2.14: Zusammenhang zwischen Phasendiagramm und Verteilungskoeffizient [54].

An der Erstarrungsfront kann sich die Schmelze bis maximal n_0/k_0 anreichern, da dann der Kristall mit der Konzentration n_0 erstarrt [54]. Die an die Restschmelze abgegebene Dotierung segregiert an der Halbleiteroberfläche, die zuletzt erstarrt. Die Zusammensetzung der Schmelze unmittelbar an der Erstarrungsfront ändert sich sehr stark. Entsprechend stark ändert sich die zugehörige Liquidustemperatur. Ist der Anstieg der Liquidustemperatur größer als der tatsächliche Temperaturgradient in der Schmelze, dann ist die Temperatur unmittelbar hinter der Erstarrungsfront niedriger als die Liquidustemperatur der Schmelze mit der vorliegenden Zusammensetzung (Gleichgewichtstemperatur). Man spricht in diesem Fall von einer konstitutionellen Unterkühlung [62].

Für kleine Wachstumsgeschwindigkeiten, wenn die Erstarrung unter lokalen Gleichgewichtsbedingungen an der Erstarrungsfront verläuft, wird das Konzentrationsprofil durch den Gleichgewichts-Verteilungskoeffizienten k_0 bestimmt, der wie folgt definiert ist:

$$k_0 = \frac{C_{fest}}{C_{flüssig}} \quad (2.21)$$

wobei C_{fest} und $C_{flüssig}$ die Konzentration in der festen beziehungsweise flüssigen Phase (bei einer festen Temperatur) sind und aus dem Gleichgewichtsphasendiagramm ermittelt werden können (Abb. 2.14).

Der Gleichgewichts-Verteilungskoeffizient ist nur bei geringen Wachstumsgeschwindigkeiten, z.B. bei der Kristallzucht nach dem Czochralski-Verfahren, bei annäherndem Gleichgewicht an der Erstarrungsfront gültig. Die hohen Erstarrungsgeschwindigkeiten, die beim Schmelzen mit gepulsten Lasern erreicht werden, führen jedoch zu Abweichungen vom Gleichgewicht an der Erstarrungsfront. In diesem Fall erhält man einen Grenzflächen-Verteilungskoeffizienten k' der von dem Gleichgewichtsverteilungskoeffizienten k_0 abweicht. Abb. 2.15 zeigt den Verteilungskoeffizienten einiger Dotierungselemente in Silizium in Abhängigkeit von der Erstarrungsfrontgeschwindigkeit [56]. Mit zunehmender Geschwindigkeit geht demnach der Verteilungskoeffizient gegen Eins.

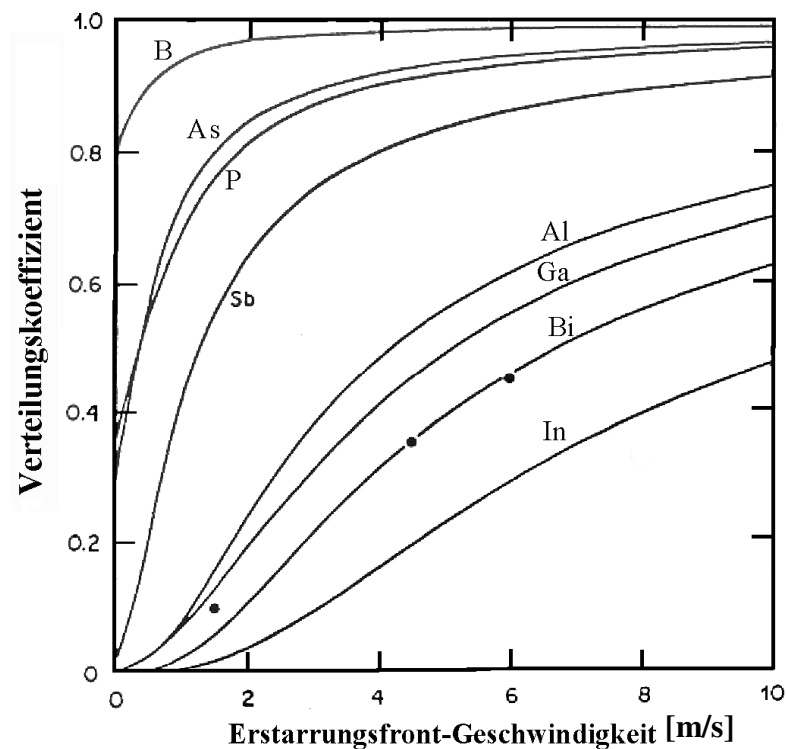


Abb. 2.15: Verteilungskoeffizient k' in Abhängigkeit von der Erstarrungsfrontgeschwindigkeit für verschiedene Dotierungselemente in Silizium [56]

In dieser Arbeit wurde beispielsweise Phosphor dotiertes Silizium verwendet, dessen Verteilungskoeffizient eine deutliche Änderung bei geringen Erstarrungsfrontgeschwindigkeiten zwischen 0 und 2 m/s aufweist. Dotierungssegregation wurde auch bei Dotierungselementen wie Cu, Fe, Zn, Mn, W und Cr beobachtet, die interstitiell in das Siliziumgitter eingebaut werden. Bei geringen Konzentrationen genügt ein nanosekunden Laserpuls um eine vollständige Neuverteilung der Dotierung mit oberflächennaher Segregation zu erreichen. Bei höheren Dotierungskonzentrationen wurde konstitutionelle Unterkühlung mit Dendritenbildung und die Bildung von Zellstrukturen an der Siliziumoberfläche beobachtet [54], [56].

Die Dotierungskonzentration, die sich an der Halbleiteroberfläche einstellt, ist also von vielen Parametern, wie der Schmelztiefe und der Erstarrungsfrontgeschwindigkeit und damit von den Laserparametern und den Absorptionseigenschaften des Halbleiters abhängig.

2.2.5 Konstitutionelle Unterkühlung und Dendritenbildung

Wie im vorherigen Abschnitt bereits beschrieben, kann es durch den zusammensetzungsabhängigen Zustand einer Legierung zu konstitutioneller Unterkühlung der Schmelze unmittelbar hinter der Erstarrungsfront und zur Bildung zellartiger Strukturen sowie Dendriten kommen. Die Stabilität der Erstarrungsfront wird durch die Richtung der Wärmeabfuhr bestimmt. Einflussfaktoren die die Bildung zellularer und dendritischer Strukturen beeinflussen sind die Erstarrungsgeschwindigkeit, der Temperaturgradient an der Erstarrungsfront und das Konzentrationsgefälle der Dotierung in der Schmelze.

Derartige Zellstrukturen werden beispielsweise nach der Wiedererstarrung hoch dotierter Siliziumproben nach Laserbeschuss unmittelbar an der Siliziumoberfläche beobachtet [54]. Es kommt zu einer lateralen Dotierungssegregation und konstitutioneller Unterkühlung.

Als weiteres Beispiel betrachte man das System Silizium-Wolfram. Laserschweißen führt zu einer relativ starken Durchmischung von Silizium und Wolfram. Die bei der Wiedererstarrung auftretende konstitutionelle Unterkühlung kann in diesem Falle die Bildung von Dendriten hervorrufen. Entsteht eine Unregelmäßigkeit an der Erstarrungsfront, so ragt sie in ein Gebiet der Schmelze, die kälter ist als die der Zusammensetzung entsprechenden Gleichgewichtstemperatur. Rasches Wachstum in die konstitutionell unterkühlte Zone und Dendritenbildung ist die Folge. Die konstitutionelle Unterkühlung und Dendritenbildung wird durch die geringe Löslichkeit von Wolfram in Silizium, sowie die deutlich unterschiedlichen Liquidustemperaturen von Silizium und Wolfram begünstigt.

3 Materialauswahl

Für die Herstellung Ohmscher Kontakte auf Si, SiC und FeSi₂ muss zunächst eine Materialauswahl getroffen werden, die den sehr hohen anwendungsspezifischen Anforderungen an die Kontaktsysteme gerecht wird. Die Kontaktsysteme sollen eine lineare Strom-Spannungs-Kennlinie und einen möglichst geringen Kontaktwiderstand aufweisen. Außerdem müssen die Kontaktsysteme gute mechanische Stabilität und gute langzeitliche thermische Stabilität an Luft bis zu hohen Temperaturen besitzen und zwar auf Si bis 450 °C und auf SiC und FeSi₂ bis maximal 800 °C. Sie müssen außerdem über eine gute thermische Wechselbeständigkeit verfügen. Es sollen Thermoelemente zur gleichzeitigen Messung des Sensorsignals, sowie der Temperatur direkt an der Halbleiteroberfläche verwendet werden können. Da die Thermoelementlegierungen unter Umständen nicht direkt mit dem Halbleiter kontaktiert werden können, muss gegebenenfalls ein weiteres Metall als Kontaktmaterial und Diffusionsbarriere zwischen Thermoelement und Halbleiter angebracht werden.

Eine Vorauswahl von Kontaktierungsmetallen wurde anhand der folgenden Eigenschaften getroffen:

- Barrierenhöhe im Halbleiter
- Spezifischer Kontaktwiderstand
- Reaktionen mit dem Halbleiter (Silizidbildung, intermetallische Verbindungen)
- Diffusion und Löslichkeit im Halbleiter
- Bildung von Störstellen im Halbleiter
- Ausdehnungskoeffizient von Halbleiter und Metall
- Temperaturstabilität und Oxidationsneigung des Kontaktierungsmetalls.

Die Barrierenhöhe hängt, wenn man von möglichen Oberflächenzuständen einmal absieht, von der Austrittsarbeit des Metalls ab. Eine Auswahl alleine aufgrund der entstehenden Barrierenhöhe reicht jedoch nicht aus, da es beim Laserschweißen und beim Einsatz bei hohen Temperaturen zu Reaktionen zwischen Metall und Halbleiter kommt.

Daneben kann die Bildung niedrig schmelzender intermetallischer Phasen die thermische Stabilität des Kontaktes beeinträchtigen. Das Phasendiagramm von Gold und Silizium weist beispielsweise einen eutektischen Punkt bei einer Temperatur von etwa 360 °C auf. Andere Metalle bilden Silizide unterschiedlicher Zusammensetzung und mit unterschiedlichen Eigenschaften.

Einen wesentlichen Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften des Metall-Halbleiterkontaktes hat die Diffusion des Metalls in den Halbleiter. Viele Metalle bilden zum Beispiel Akzeptor-Störstellen in Silizium. Die Einlagerung von Fremdatomen kann sich daher negativ auf die elektrischen Eigenschaften des Metall-n-Halbleiter-Kontaktes auswirken.

Im Folgenden werden die Eigenschaften der verwendeten Halbleiter, einiger Thermo-elementmaterialien und ausgewählter Metalle, die für eine Kontaktierung in Frage kommen, diskutiert.

3.1 Thermoelektrische Halbleitermaterialien

Es wurden Kontaktierungen an die für Wärmestromsensoren interessanten Halbleitermaterialien Si, FeSi₂ und SiC untersucht. Die Eigenschaften dieser Halbleiter, die für die Kontaktierung von Bedeutung sind, werden in diesem Abschnitt kurz skizziert. In Tab. 3.1 sind die wichtigsten Eigenschaften der verwendeten Halbleiter zusammengefasst.

3.1.1 Silizium

Wie schon in Kapitel 1 beschrieben, zeichnet sich Silizium durch seinen hohen Seebeck-Koeffizienten aus. Der Wert und der Temperaturverlauf des Seebeck-Koeffizienten im Halbleiter hängen stark von der gewählten Dotierungskonzentration ab.

Da die Sensoreigenschaften empfindlich vom Dotierungsgehalt des Siliziums abhängig sind, wird der für die Kontaktierung relevante Dotierungsbereich durch die Sensorfunktion begrenzt. Es stand unterschiedlich hoch dotiertes Probenmaterial zur Verfügung. Kontakte wurden auf Silizium mit einer elektrischen Leitfähigkeit von 0,02 Ωcm, 0,2 Ωcm, 1,2 – 1,4 Ωcm und 3,75 Ωcm hergestellt. Dies entspricht einer Dotierungskonzentration von etwa 3×10^{17} , $3,07 \times 10^{16}$, $4,0 - 3,3 \times 10^{15}$ und $1,2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ [63].

Die Siliziumwafer waren einseitig poliert. Es konnte jedoch kein signifikanter Unterschied bei der Herstellung der Kontakte bezüglich der Oberflächenbeschaffenheit des Probenmaterials festgestellt werden. Thermisch oxidierte Oberflächen zeigten dagegen im Vergleich zur sauberen Siliziumoberfläche ein abweichendes Verhalten bei der Kontaktierung, so dass in diesem Fall eine Ätzung der Kontaktfläche mit Flusssäure notwendig war.

Tab. 3.1: Eigenschaften der verwendeten Halbleiter

Halbleitermaterial	Si	FeSi ₂	6H-SiC
Energielücke E_g (293 K) [eV]	1,126 [65]	0,85 [68], [67]	3,0 [64]
Elektronenaffinität χ_s [eV]	1,427 [65]	-	3,3 [66]
Austrittsarbeit Φ_s [eV]	4,52 (intrinsisch) 4,32 ($N_D = 1 \times 10^{14}$) 4,20 ($N_D = 1 \times 10^{16}$) 4,82 ($N_A = 1 \times 10^{14}$) 4,94 ($N_A = 1 \times 10^{16}$)	-	$4,75 \pm 0,10$ [66]
Dotierung	Sb, P (n-leitend) $\sim 3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ $\sim 3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ $\sim 5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ $\sim 1,7 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$	Al (p-leitend) Co (n-leitend)	N (n-leitend) $6,70 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$
Spezifischer elektr. Widerstand (293 K) [Ωcm]	0,02 0,2 1,2 – 1,4 3,75	$\sim 0,0054$ (FeAl _{0,06} Si _{1,95}) $\sim 0,0094$ (Fe _{0,95} Co _{0,05} Si ₂)	$\sim 0,02$
Thermische Leitfähigkeit (300 K) [W/cmK]	1,56 [65]	$\sim 0,05$ (Fe _{0,95} Co _{0,05} Si ₂) [69]	4,9 (6H-SiC, undotiert) 3,6 ($N_N = 8 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) 2,3 ($N_{Al} = 5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) [64]
Schmelzpunkt [°C]	1414	1174	2830
Absorptionskante [nm]	1100	1459	413
Absorptionskoeffizient α [cm^{-1}] ($\lambda = 1,06 \mu\text{m}$, 293 K)	25 [61] (n-Typ, $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$)	$\sim 2 \cdot 10^7$ [70]	~ 0

3.1.2 Eisendisilizid

Kontaktierungsversuche wurden an uniaxial heißgepresstem FeSi_2 durchgeführt, welches undotiert, Al-dotiert ($\text{FeAl}_{0,06}\text{Si}_{1,95}$, p-leitend) oder Co-dotiert ($\text{Fe}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{Si}_2$, n-leitend) war. Das heißgepresste Material wurde zunächst für mehr als 2 Stunden bei 800 °C getempert, um eine vollständige Umwandlung von der metallischen α -Phase in die halbleitende β -Phase zu erreichen. Der spezifische Widerstand der Proben lag bei etwa 10 bis 12 Ωcm für die undotierten Proben und bei $< 0,01 \Omega\text{cm}$ für das Al-dotierte bzw. Co-dotierte Material. Das undotierte Material wurde nur für erste Schweißtests und Mikrostrukturuntersuchungen verwendet, da es für die Sensoranwendung nicht von Bedeutung ist.

3.1.3 Siliziumkarbid

Untersuchungen zur Kontaktierung von SiC wurden mit einkristallinem stickstoffdotiertem (n-leitend) 6H-SiC von der Firma Cree durchgeführt. Die Wafer waren einseitig poliert, was sich als günstig für die Herstellung der Kontakte mittels Laserschweißen erwies (siehe Kapitel 4.1, Probenherstellung). Die Dotierungskonzentration lag laut Herstellerangaben bei $6,7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Dies entspricht bei Raumtemperatur einer elektrischen Leitfähigkeit von etwa 0,02 Ωcm [64].

Aufgrund der relativ hohen thermischen Leitfähigkeit erscheint SiC zunächst ungeeignet für die Anwendung als thermoelektrisches Sensormaterial. Die thermische Leitfähigkeit von SiC hängt jedoch relativ stark von der Dotierung und von der Polytypie ab. Wie aus Tab. 3.1 ersichtlich, beträgt die thermische Leitfähigkeit des undotierten Materials 4,9 W/cm K. Stickstoff oder Aluminium dotiertes SiC mit einer Dotierungskonzentration von $N_N = 8 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ bzw. $N_{\text{Al}} = 5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ besitzen dagegen eine reduzierte thermische Leitfähigkeit von 3,6 W/cm K bzw. 2,31 W/cm K. Der hexagonale Polytyp 6H-SiC weist eine höhere thermische Leitfähigkeit als andere Polytypen auf. Beispielsweise beträgt die thermische Leitfähigkeit von 4H-SiC etwa 3,7 W/cmK und von dem kubischen Polytyp 3C-SiC nur 3,1 W/cm K [64].

Die Absorptionskante von intrinsischem SiC liegt aufgrund der großen Energielücke bei etwa 400 nm. Der Wert ergibt sich aus den Beziehungen $\hbar\omega_e = E_g$ und $\lambda_e = 2\pi c/\omega_e$

wobei $\hbar = h/2\pi$ und h die Planck-Konstante sowie c die Lichtgeschwindigkeit sind (siehe z.B. [71]). Dies bedeutet, dass das SiC für die bei der Kontaktierung verwendete Laserstrahlung mit einer Wellenlänge von 1064 nm praktisch transparent ist. Tatsächlich ist das SiC auch im sichtbaren Wellenlängenbereich transparent. Durch die Dotierung mit N oder Al erhält das Material einen leichten grünlichen bzw. gräulichen Schimmer. Im Falle der Kontaktierung von SiC musste daher ein besonderes Herstellungsverfahren angewendet werden, welches in Kapitel 4.1 detailliert beschrieben ist.

3.2 Thermoelementmaterialien

Für eine Sensoranwendung sollen die thermoelektrischen Halbleiter nach Möglichkeit mit metallischen Thermoelementen kontaktiert werden, um neben dem Sensorsignal gleichzeitig die Temperatur direkt an der Halbleiteroberfläche messen zu können. Es sind zahlreiche kommerziell gebräuchliche Thermoelementmaterialien bekannt. Da sie zum Teil für unterschiedliche Einsatztemperaturen und Einsatzbedingungen, z.B. was die Umgebungsatmosphäre oder die Berührung mit metallischen Schmelzen angeht, entwickelt wurden, weisen sie sehr unterschiedliche Eigenschaften auf. Die wichtigsten Eigenschaften der Thermoelementmaterialien werden im Folgenden dargestellt und sind in Tab. 3.2 zusammengefasst.

3.2.1 Thermoelement Typ E

Das als Chromel-Konstantan bekannte Thermopaar Typ E zeichnet sich durch sein relativ großes Ausgangssignal aus (siehe Abb. 3.1). Es liefert das stärkste Signal unter den standardmäßig verwendeten Thermopaaren. Der nutzbare Temperaturbereich erstreckt sich von etwa -40 bis 900 °C in oxidierenden und inerten Gasen. Jedoch hängt die maximale Einsatztemperatur stark vom verwendeten Drahtdurchmesser und der Atmosphäre ab. Bei einem Drahtdurchmesser von $\varnothing_D > 2$ mm kann der Minusschenkel $\text{Cu}_{55}\text{Ni}_{45}$ bis maximal 900 °C und dauerhaft bis etwa 700 °C in oxidierender Umgebung eingesetzt werden (Herstellerangabe, Sensycon). Bei einem Durchmesser von 0,2 mm ist dies noch bis maximal 500 °C und über einen längeren Zeitraum bis 300 °C möglich.

3.2.2 Thermoelement Typ K

Das Thermoelement Typ K ist hauptsächlich für oxidierende Umgebungen entwickelt worden und muss in andersartigen Umgebungen (z.B. auch im Vakuum) besonders geschützt werden. Die Dauerbetriebstemperatur liegt bei 1100 °C (Drahtdurchmesser $\varnothing_D > 2,0$ mm) bzw. 600 °C ($\varnothing_D = 0,2$ mm) und maximal bei 1200 °C ($\varnothing_D > 2,0$ mm) bzw. 800 °C ($\varnothing_D = 0,2$ mm). Bei Erwärmung über 850 °C kann es durch Oxidation zu irreversiblen Veränderungen der thermoelektrischen Eigenschaften kommen, die zu bleibenden Messabweichungen führen. Eigene Erfahrungen haben gezeigt, dass bei einem dauerhaften Einsatz dieses Thermoelementtyps (Drahtdurchmesser $\varnothing_D = 0,125$ mm) im Temperaturbereich zwischen 700 und 750 °C an Luft die Oxidation zu einer Versprödung des Materials und unter mechanischer Belastung zum Bruch führt. Typ K kann im Niedertemperaturbereich bis zu minus 250 °C eingesetzt werden.

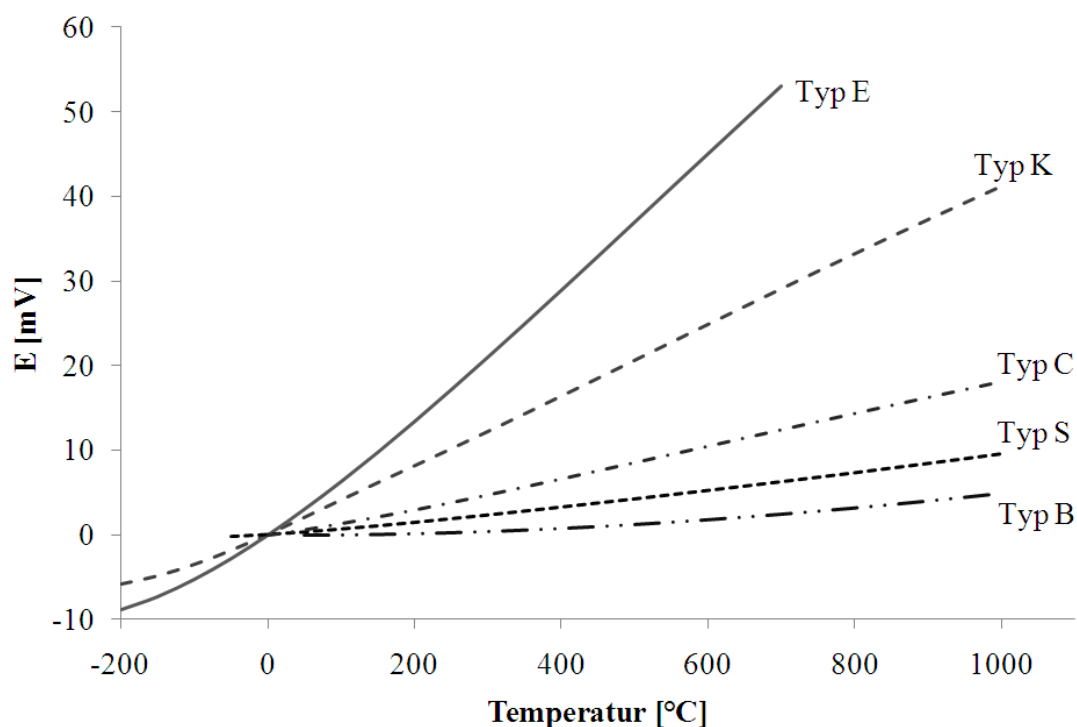


Abb. 3.1: Thermospannung ausgewählter Thermoelementpaare gegen eine Vergleichsstelle von 0°C (Daten aus Referenztabelle, N.I.S.T. Monograph 175 ITS-90, [176])

Tab. 3.2: Eigenschaften ausgewählter Thermoelementlegierungen (Herstellerangabe, Sensycon).

Thermoelement	Material	Schenkel	Spez. elektr. Leitfähigkeit ρ (293 K)	Mittlerer Temperaturkoeffizient von ρ	Mittlerer linearer Ausdehnungskoeffizient	Einsatztemperaturbereich ($\varnothing_D = 0,2$ mm)
			[$\mu\Omega\text{cm}$]	[10^{-3} K^{-1}]	[10^{-6} K^{-1}]	[$^{\circ}\text{C}$]
Typ E	Ni ₉₀ Cr ₁₀	+	70,6	0,27 (20 – 1000 $^{\circ}\text{C}$)	15,7 (20 – 600 $^{\circ}\text{C}$)	- 40 – 300 (an Luft)
	Cu ₅₅ Ni ₄₅	-	49	0,05 (20 – 600 $^{\circ}\text{C}$)	16,8 (20 – 600 $^{\circ}\text{C}$)	
Typ K	Ni ₉₀ Cr ₁₀	+	70,6	0,27 (20 – 1000 $^{\circ}\text{C}$)	15,7 (20 – 600 $^{\circ}\text{C}$)	- 250 – 600 (an Luft)
	Ni ₉₅ (Al, Mn, Si) ₅	-	29 – 33	1,2 (20 – 1000 $^{\circ}\text{C}$)	16,0 (20 – 600 $^{\circ}\text{C}$)	
Typ S	Pt	+	10,58	3,1 (20 – 1600 $^{\circ}\text{C}$)	9,3 (20 – 800 $^{\circ}\text{C}$)	-50 – 1300 (an Luft)
	Pt ₉₀ Rh ₁₀	-	19,3	1,4 (20 – 1600 $^{\circ}\text{C}$)	9,0 (20 – 800 $^{\circ}\text{C}$)	
Typ B	Pt ₇₀ Rh ₃₀	+	21	1,3 (20 – 1600 $^{\circ}\text{C}$)	8,8 (20 – 800 $^{\circ}\text{C}$)	100 – 1300 (an Luft)
	Pt ₉₄ Rh ₆	-	18,5	1,8 (20 – 1600 $^{\circ}\text{C}$)	9,1 (20 – 800 $^{\circ}\text{C}$)	
Typ C	W ₉₅ Re ₅	+	-	-	-	0 – 2600 (inert)
	W ₈₄ Re ₂₆	-	-	-	-	

3.2.3 Thermoelement Typ S und Typ B

Die Platin/Rhodium-Thermoelemente können in oxidierender und inerter Atmosphäre dauerhaft bei Temperaturen bis 1300 $^{\circ}\text{C}$ ($\varnothing_D = 0,2$ mm) eingesetzt werden. Die Ausgangssignale sind insbesondere beim Typ B relativ gering. Im Temperaturbereich zwischen 0 und 50 $^{\circ}\text{C}$ ist es vernachlässigbar klein, so dass dieses Thermoelement erst bei Temperaturen oberhalb 100 $^{\circ}\text{C}$ eingesetzt werden kann. Typ S ist im Niedertemperaturbereich bis -50 $^{\circ}\text{C}$ verwendbar.

3.2.4 Thermoelement Typ C

Die Wolfram/Rhenium-Thermopaarlegierungen wurden hauptsächlich für Anwendungen bei sehr hohen Temperaturen bis 2600 °C in nicht-oxidierenden Umgebungen entwickelt. Sie weisen einen sehr schlechten Oxidationsschutz auf und sollten nur im Vakuum oder unter Schutzgas betrieben werden. Wolfram oxidiert bei Temperaturen oberhalb 450 °C sehr stark. Die Steifigkeit und Härte des Materials erschwert außerdem den Umgang und die Verarbeitung dieses Thermoelementtyps.

3.3 Metall-Halbleiter-Kontakte

3.3.1 Barrierenhöhe und Kontaktwiderstand

Bei einem idealen Metall-n-Halbleiter-Kontakt (ohne Oberflächenzustände) hängt die Barrierenhöhe von der Austrittsarbeit $q\Phi_m$ des Metalls und der Elektronenaffinität $q\chi_s$ des Halbleiters ab. Bei einem p-Halbleiter muss außerdem die Breite der Energielücke E_g berücksichtigt werden (vgl. Kapitel 2). Jedoch ist es in der Regel schwierig, die Barrierenhöhe durch Variation des Metalls zu kontrollieren. Es wurde experimentell festgestellt, dass für Kontakte auf gebräuchlichen Halbleitern wie Si, Ge, GaAs und III-V Materialien die Barrierenhöhe von der Austrittsarbeit des Metalls relativ unabhängig ist. In vielen Fällen findet man für Schottky-Kontakte sowohl auf n-Typ als auch auf p-Typ Halbleitern die Beziehung $q\Phi_b \approx E_g/3$ [72]. Diese relative Konstanz der Barrierenhöhe Φ_b folgt aus dem sog. „Fermi-level pinning“ und wird durch Oberflächenzustände hervorgerufen (vgl. Kapitel 2).

Im Falle von Kontakten auf n-Typ 6H-SiC findet man in zahlreichen Veröffentlichungen, dass die Barrierenhöhe weitgehend unabhängig von der Austrittsarbeit des Metalls ist, was charakteristisch für das „Fermi-level pinning“ ist [73], [74]. Hingegen fand man in neueren Studien eine gewisse Abhängigkeit von der Austrittsarbeit [75], [76], [78], [77] und begründete die erhaltenen Ergebnisse mit einem partiellen Fermi-level pinning. Eine Übersicht über Barrierenhöhen auf 6H-SiC findet man in [66]. Die Unterschiede zwischen den neueren und älteren Veröffentlichungen hinsichtlich der Abhängigkeit der Barrierenhöhe von der Austrittsarbeit des Metalls hängt vermutlich mit den unterschied-

lichen Reinigungsmethoden und der Qualität des Materials ab, die in den letzten Jahren deutlich besser hinsichtlich der Polytypenreinheit geworden ist [66]. Die genauen Details, die zur Bildung der Schottky-Barriere auf SiC führen, sind noch nicht voll-ständig verstanden. Jedoch zeigt sich, dass Oberflächenzustände aufgrund von Kristall-defekten, von tiefen Dotierungsstörstellen und von chemischen Verbindungen im Kontaktbereich von großer Bedeutung sind. So fand man heraus, dass Defektcluster im Kontaktbereich von Metall und Halbleiter ein lokales „Fermi-level pinning“ verursachen und damit lokal begrenzte Bereiche mit geringer Barrierenhöhe entstehen, die zu inhomogenen elektrischen Eigenschaften im Kontaktbereich führen [79].

3.3.1.1 Barrierenhöhen und Kontaktwiderstände auf Silizium

Tabelle 3.3 gibt einen Überblick über die Austrittsarbeit $q\Phi_m$ ausgewählter Metalle. Die angegebenen Werte sind bevorzugte experimentelle Ergebnisse nach Michaelson [80]. Die Tabelle zeigt außerdem die gemessenen Barrierenhöhen $q\Phi_{bn}$ einiger Metalle und Metallsilizide auf n-leitendem Silizium [49]. Ti und MoSi₂ weisen demnach die geringsten Barrierenhöhen auf. Pt (PtSi), welches eine relativ hohe Schottky-Barriere auf n-Si bildet, wird häufig zur Herstellung von Schottky-Dioden verwendet.

Silizium wird häufig zur Herstellung integrierter Schaltkreise verwendet, bei denen möglichst geringe Kontaktwiderstände erforderlich sind. Ohmsche Kontakte mit geringem Kontaktwiderstand werden in der Regel durch eine hohe Dotierung (n^+ , n^{++} , p^+ , p^{++}) des Kontaktbereiches realisiert. Die in der Literatur angegebenen Kontaktwiderstände beziehen sich daher meist auf relativ hoch dotiertes Material. In Tabelle 3.4 ist eine Auswahl gemessener Kontaktwiderstände auf n-leitendem Si zusammengestellt.

Das in dieser Arbeit verwendete Silizium ist relativ gering dotiert. Nach Abb. 2.4, welches den theoretischen Zusammenhang zwischen dem Kontaktwiderstand und der Barrierenhöhe in Abhängigkeit von der Dotierung zeigt, wird für sehr hohe Dotierungskonzentrationen, $N_D > 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, der Tunnelstrom zum dominierenden Transportprozess und der spezifische Kontaktwiderstand ρ_K wird zunehmend von der Dotierungskonzentration N_D abhängig. Für gering dotiertes Material ($< 10^{18} \text{ cm}^{-3}$), wie es in dieser Arbeit verwendet wurde, sieht man hingegen eine starke Abhängigkeit des spezifischen Kontaktwiderstandes von der Barrierenhöhe.

Tab. 3.3: Austrittsarbeit $q\Phi_m$ ausgewählter Metalle und gemessene Barrierenhöhe $q\Phi_{bn}$ typischer Metalle und Metallsilizide auf n-leitendem Silizium [80], [49]

Metall	$q\Phi_m$ [eV]	$q\Phi_{bn}$ (300K) [eV]	Silizid	$q\Phi_{bn}$ (300 K) [eV]
Ag	4,26	0,78	WSi ₂	0,65
Au	5,1	0,80	TaSi ₂	0,59
Al	4,28	0,72	MoSi ₂	0,55
Cr	4,5	0,61	TiSi ₂	0,60
Cu	4,65	0,58	Ni ₂ Si	0,7 – 0,75
Ni	5,15	0,61	NiSi	0,66 – 0,75
Ta	4,25	-	NiSi ₂	0,7
Ti	4,33	0,50	CrSi ₂	0,57
Pt	5,65	0,90	PtSi	0,84
W	4,55	0,67	RhSi	0,69
Mo	4,6	0,68	CoSi	0,68
Pd	5,12	0,81	CoSi ₂	0,64

Tab. 3.4: Spezifischer Kontaktwiderstand ρ_K auf n-leitendem Si mit einer Oberflächendotierungskonzentration N_D bzw. mit einem spezifischen Widerstand ρ_{Si} des Kontaktbereiches

Kontakt-material	ρ_K (300 K) [Ωcm^2]	N_D [cm^{-3}]	ρ_{Si} [Ωcm]	Referenz
Al	$9 \cdot 10^{-6}$	-	0,001	[81]
	$6 \cdot 10^{-4}$	-	0,01	[81]
Ni	$2 \cdot 10^{-6}$	-	0,001	[81]
	$2 \cdot 10^{-4}$	-	0,01	[81]
Au/Sb (1%)	$2 - 4 \cdot 10^{-2}$	$> 10^{19}$	-	[82]
Ag	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$\sim 9 \cdot 10^{19}$	-	[83]
Mo	$8 \cdot 10^{-6}$	-	0,001	[81]
	$5 \cdot 10^{-4}$	-	0,01	[81]
Ti	$1 \cdot 10^{-6}$	-	0,001	[81]
	$4 \cdot 10^{-4}$	-	0,01	[81]
	$2 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{20}$	-	[65]
W	$1 - 4 \cdot 10^{-6}$	$7,5 \cdot 10^{19}$	-	[65]
PtSi	$1 - 2 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{19}$	-	[65]
TiSi ₂	$2 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{19}$	-	[65]

Zur Senkung des spezifischen Kontaktwiderstandes auf n-leitendem Silizium kann dem Kontaktmetall beispielsweise Antimon zulegiert werden, was zu einer Erhöhung der Dotierung im unmittelbaren Kontaktbereich führt. Auch eine Dotierungssegregation beim Laserschweißen kann zu einer hohen Dotierung des Kontaktbereiches und damit zu einer deutlichen Verminderung des Kontaktwiderstandes beitragen.

3.3.1.2 Barrierenhöhen und Kontaktwiderstände auf FeSi₂

Es gibt bisher nur relativ wenige detaillierte Untersuchungen zu Barrierenhöhen und Kontaktwiderständen auf FeSi₂. Entwickelt wurden hauptsächlich großflächige, industriell herstellbare Kontakte für die Stromzuführung sowie Verbindung von n- und p-leitendem FeSi₂ für die Anwendung in Thermogeneratoren. Eisendisilizid wird zunehmend Interessant für die Anwendung in optoelektronischen Bauelementen sowie als Dünnschichtsolarzellen. Hier werden in der Regel dünne Aluminiumschichten zur elektrischen Kontaktierung aufgebracht.

Beispielsweise wurden großflächige Kontakte in einem Hochtemperaturvakuumlöten mit FeGe₂-Loten, sowie silberhaltigen Standardloten hergestellt [69]. Für die Verbindung FeGe₂-FeSi₂ wurde, bei der Verwendung von relativ hoch dotiertem FeSi₂ (Fe_{0,8}Co_{0,2}Si) mit einem spezifischen Widerstand im Bereich von etwa $10^{-2} \Omega\text{cm}$, ein Kontaktwiderstand von $5 \cdot 10^{-4} \Omega\text{cm}^2$ gemessen. Diese Kontakte können bei hohen Temperaturen jedoch nur unter Schutzgas betrieben werden, da das Lot dann in normaler Atmosphäre stark oxidiert.

Untersucht wurde außerdem die Verbindung von FeSi₂ mit TiSi₂, wobei das Titansilizid als elektrisch gut leitendes Brückenmaterial verwendet wurde und gleichzeitig eine geringe Oxidationsneigung aufweist [84]. Die Verbindung zwischen dem Brückenmaterial und dem FeSi₂ wurde mit silberhaltigen Hartloten bei einer Temperatur von 950 °C im Vakuum ($\approx 10^{-5}$ mbar) hergestellt. Der spezifische Kontaktwiderstand nach der Kontaktherstellung betrug etwa $4 \cdot 10^{-4} \Omega\text{cm}^2$ und erhöhte sich nach 170 Stunden Tempern bei 750 °C auf $6,5 \cdot 10^{-4} \Omega\text{cm}^2$.

Bei der Verwendung von Eisendisilizid als optoelektronische Bauelemente und als Dünnschichtsolarzellen verwendet man in der Regel gesputterte Aluminiumschichten als Kontaktmaterial. Ohmsches Verhalten wird hier mittels einer kurzen Temperatúraus-

lagerung bei 400 °C für 3 Minuten hergestellt [85]. Bei ausreichend hoher Dotierung des FeSi₂ zeigt bereits eine gesputterte Aluminiumschicht ohmsches Verhalten.

Zur Herstellung eines Schottky-Kontaktes auf relativ hoch dotiertem β -FeSi₂ kann eine dünne SiO₂-Schicht von 2,5 bis 10 nm dicke zwischen den Halbleiter und der Aluminiumschicht aufgebracht werden [88].

Eine weitere Möglichkeit gute ohmsche Kontakte auf halbleitendem β -FeSi₂ herzustellen wird durch N. Ootogawa beschrieben [87]. Er verwendete einen Nd:YAG Laser mit einer Wellenlänge von 1064 nm um kleine, oberflächennahe Bereiche des Halbleiters in die metallische Hochtemperaturphase (α -Fe₂Si₅) umzuwandeln, die sich bei einer Temperatur oberhalb von 937 °C bildet und eine vielfach höhere elektrische Leitfähigkeit besitzt als die halbleitende β -Phase. Es wird ein guter ohmscher Kontakt zwischen der halbleitenden und der metallischen Phase beobachtet. Ein Wert für den spezifischen Kontaktwiderstand wird hier nicht angegeben. Die so hergestellten Kontakte sind jedoch nicht für den Einsatz bei hohen Temperaturen (z.B. oberhalb 600 °C) geeignet, da hier wieder eine Umwandlung von der metallischen α -Phase in die halbleitende β -Phase erfolgt.

Zur Vergrößerung der aktiven Fläche von Dünnschichtsolarzellen wurde die Möglichkeit zur Verwendung von transparenten Dünnschichtmaterialien als Vorderseitenkontakt auf FeSi₂ untersucht. Als gut geeignet erwiesen sich aluminiumdotierte ZnO-Schichten, die sowohl als transparente elektrische Kontakte sowie als Antireflexschicht zur Steigerung der Absorptionseigenschaften verwendet werden [88].

3.3.1.3 Barrierenhöhen und Kontaktwiderstände auf SiC

Tabelle 3.5 zeigt die Barrierenhöhen einiger ausgewählter Metalle auf 6H-SiC. Die in der Literatur angegebenen Barrierenhöhen unterscheiden sich zum Teil deutlich und sind relativ stark von der Präparation der SiC-Oberfläche abhängig. Viele thermisch aufgedampfte oder aufgesputterte Metalle bilden relativ hohe Schottky-Barrieren und auf moderat dotiertem Material Schottky-Kontakte. Tempern bei Temperaturen oberhalb 900 °C führt in vielen Fällen zur Bildung Ohmscher Kontakte. Tab. 3.6 gibt einen Überblick über Eigenschaften ohmscher Kontakte auf n-Typ 6H-SiC und 4H-SiC.

Für die Entwicklung Ohmscher Kontakte für Hochtemperaturanwendungen werden im Allgemeinen Metalle verwendet, die gute Eigenschaften und Stabilität bei hohen Tempe-

raturen aufweisen. Einen entscheidenden Einfluss auf die Bildung Ohmscher Kontakte auf SiC hat die Reaktion des Metalls mit dem Halbleiter während der Temperaturbehandlung. Die geringsten gemessenen Kontaktwiderstände auf SiC wurden mit nickelhaltigen Kontaktmaterialien realisiert. Obwohl eine Reaktion zwischen Nickel und SiC schon bei Temperaturen von etwa 600 °C stattfinden kann, werden Temperaturen von mehr als 900 °C benötigt, um Kontakte mit ohmschen Verhalten und einem geringen spezifischen Widerstand zu realisieren. Die niedrigen Werte werden mit der Bildung von Nickelsilizid begründet. Die Ergebnisse lassen darauf schließen, dass die Barrierenhöhe von Ni₂Si auf n-Typ SiC bei etwa 0,35 eV liegt [95].

Nickelkontakte zeigen außerdem eine gute Langzeitstabilität bei Temperaturen bis zu 650 °C [94]. Jedoch hat sich gezeigt, dass für Drahtbondanwendungen mit Gold als Deckschicht reine Nickelsilizidkontakte nicht geeignet sind. So ergeben sich hier Probleme hinsichtlich der Haftfestigkeit der Goldschicht auf der Silizidschicht. Zudem muss bei Hochtemperaturanwendungen eine Diffusionsbarriere die Interdiffusion von Gold

Tab. 3.5: Austrittsarbeit $q\Phi_m$ ausgewählter Metalle und Barrierenhöhen $q\Phi_{bn}$ auf n-leitendem 6H-SiC

Metall	$q\Phi_m$ [eV]	$q\Phi_{bn}$ (300 K) [eV]	SiC- Oberfläche	Temperaturbehandlung	Referenz
Ag	4,26	0,83 – 0,92	Si (0001)	Keine	[75]
Au	5,1	1,37 – 1,40	Si (0001)	Keine	[75]
Al	4,28	0,26 – 0,30	Si (0001)	Keine	[75]
		0,82 – 1,12	Si (0001)	600 °C, 30 s	[76]
Ti	4,33	0,73	Si (0001)	Keine	[76]
		0,93 – 0,97	Si (0001)	400 °C	[76]
Ni	5,15	1,24 – 1,29	Si (0001)	Keine	[76]
		1,23 – 1,25	Si (0001)	400 °C, 30 s	[76]
		1,16 – 1,39	Si (0001)	600 °C, 30 s	[76]
Pt	5,65	1,06 – 1,33	Si (0001)	Keine	[78], 77]
		1,15 – 1,26	Si (0001)	450 – 750 °C, 20 min	[78], 77]

Tab. 3.6: Spezifischer Kontaktwiderstand ρ_K ausgesuchter Metallkontakte auf n-Typ 6H-SiC und 4H-SiC mit einer Dotierungskonzentration N_D sowie Herstellungsparameter

Kontaktmaterial	Polytyp	ρ_K (300 K) [Ωcm^2]	N_D [cm^{-3}]	ρ [Ωcm]	Temperaturbehandlung	Referenz
Ni	6H	$< 5 \cdot 10^{-6}$	$7 - 9 \cdot 10^{18}$	-	950 °C, 2 min	[96]
Ni	6H	$\sim 1,5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{18}$	-	950 °C, 10 min	[99]
Ni	6H	$8 - 9 \cdot 10^{-5}$	$2 - 5 \cdot 10^{18}$	-	1000 °C	[97]
Ni	4H	$4 \cdot 10^{-4}$	-	0,074	1000 °C, 3 min	[89]
Ni	4H	$7 \cdot 10^{-5}$	$4,2 \cdot 10^{18}$	-	960 °C, 10 min	[90]
Ni	6H	$1,16 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{18}$	-	1000 °C, 8,4 min	[92]
Ni	6H	$1,26 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{18}$	-	Laserpulse (1 J/cm^2) während therm. Aufdampfen	[92]
Ni	4H	$2,8 \cdot 10^{-3}$	$4,2 \cdot 10^{15}$	-	1000 °C	[93]
Si / Ni	6H	$6,9 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{19}$	-	300 °C, 9 Stunden	[91]
NiSi ₂	4H	$7 \cdot 10^{-5}$	$4,2 \cdot 10^{18}$	-	960 °C, 10 min	[90]
Ni ₈₀ Cr ₂₀	6H	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$3,2 \cdot 10^{17}$	-	1100 °C, 3 min	[98]
Ni/Cr/W	6H	$10^{-4} - 10^{-6}$	$10^{17} - 10^{18}$	-	1000 - 1050 °C, 5 min	[94]
W	6H	$1 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{17} - 1 \cdot 10^{19}$	-	800 – 1400 °C, 2 min	[100]
Mo	6H	$\sim 1 \cdot 10^{-4}$	$> 1 \cdot 10^{19}$	-	keine	[101]
Ta	6H	$\sim 1 \cdot 10^{-4}$	$> 1 \cdot 10^{19}$	-	keine	[101]
Nb	6H	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$\sim 3,2 \cdot 10^{17}$	-	1100 °C, 10 min	[102]
Pd	4H	$5 \cdot 10^{-5}$	$4,2 \cdot 10^{18}$	-	1150 °C, 10 min	[90]
Ti	6H	$5 - 7 \cdot 10^{-3}$	$\sim 5 \cdot 10^{17}$	-	keine	[104]
TiC	6H	$\sim 1,3 \cdot 10^{-5}$ (300 °C)	$4 \cdot 10^{19}$	-	1260 °C	[103]
TiSi _x	6H	$8 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{18}$	-	1180 °C, Rapid Thermal An- nealing	[105]
WSi ₂	6H	$2,1 - 7,2 \cdot 10^{-5}$	$> 1 \cdot 10^{19}$	-	1000 °C, 20 min	[106]
MoSi ₂	6H	$3,9 \cdot 10^{-5}$	$> 1 \cdot 10^{19}$	-	1000 °C, 20 min	[106]
CoSi ₂	6H	$< 3 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{19}$	-	500 °C, 5 min; 900 °C, 2 min	[107]

und Nickelsilizid verhindern. Durch Verwendung von NiCr statt reinem Nickel konnten diese Probleme beseitigt werden [95].

Eryu et al. verwendeten Eximer-Laserpulse (248 nm, 20 ns, 1 J/cm^2), um während des Nickel-Aufdampfprozesses eine Reaktion mit dem 6H-SiC Substrat zu erreichen (pulsed laser doping) [92]. Nickelatome wurden hierbei bis zu einer Tiefe von 150 nm in das SiC eingelagert. Der relativ hohe Kontaktwiderstand von $1,26 \cdot 10^{-2} \text{ } \Omega\text{cm}^2$ wurde mit einer Schädigung der SiC Oberfläche durch den Laserbeschuß begründet.

3.3.2 Reaktionen zwischen Kontaktmaterial und Halbleiter

Entscheidend für die Bildung Ohmscher Kontakte oder Schottky-Kontakte, aber auch für die Stabilität der Kontakte beim Einsatz bei hohen Temperaturen ist die Reaktion zwischen dem Halbleiter und dem Kontaktmaterial. In vielen Fällen bestimmt die Bildung intermetallischer Verbindungen oder die Bildung von Siliziden das elektrische Verhalten des Kontaktes.

Bei der Herstellung des Kontaktes durch Hochtemperaturbehandlung oder mittels Laserschweißen sowie bei einem längerfristigen Einsatz des Kontaktes bei hohen Temperaturen kann die Bildung von Siliziden großen Einfluss auf die elektrische und mechanische Stabilität der Kontakte haben. Beispielsweise führt die Wärmebehandlung von Nickel-Silizium-Kontakten zur Bildung von Nickelsiliziden, die zum Teil sehr spröde sind und die mechanische Belastbarkeit der Kontakte stark vermindern.

In der Halbleiterindustrie wird ein Silizium-Metallsilizid-Kontakt üblicherweise durch Sputtern oder thermisches Verdampfen des Metalls und nachfolgendem Tempern zur Bildung des Silizids hergestellt [108]. Bei einem anderen Verfahren wird der Silizidkontakt durch Co-Sputtern des Metalls und des Siliziums erzeugt. Einige wenige Untersuchungen gibt es zur Bildung von Siliziden durch die Einwirkung von Laserstrahlung [57], [54], [56].

3.3.2.1 Reaktionen mit Silizium

Die Al-Si, Ag-Si und Au-Si-Phasendiagramme sind äußerst einfach. Sie weisen einen einzigen eutektischen Punkt mit einer eutektischen Temperatur bei 577 °C, 835 °C beziehungsweise 363 °C auf (siehe Tab. 3.7). Der niedrige Schmelzpunkt des Au-Si-Eutektikums vereinfacht zwar die Herstellung einer intermetallischen Verbindung zwischen Gold und Silizium, schränkt jedoch die Einsatztemperatur stark ein.

Vor 1980 war Aluminium das populärste Material zur Herstellung Ohmscher Kontakte auf Silizium. Es weist einen niedrigen spezifischen elektrischen Widerstand, sehr gute Korrosionsbeständigkeit sowie gute Haftung auf SiO₂ auf und es lässt sich einfach prozessieren. Aluminium reagiert mit Silizium bei relativ niedrigen Temperaturen durch Bildung einer intermetallischen Phase. Der sogenannte „Spiking-Effekt“, die Diffusion von Silizium in die Aluminiummetallisierung während des Temperns und die schlechte Elektromigrationsbeständigkeit von Aluminium führten dazu, dass nach neuen Kontaktierungsmetallen gesucht wurde [109].

Tab. 3.7: Schmelzpunkt ausgewählter Metalle T_S und Schmelzpunkt des Metall-Silizium Eutektikums $T_{S,E}$ [70]

Material	T_S [°C]	$T_{S,E}$ [°C]
Al	660	577
Ag	962	835
Au	1064	363

Der relativ hohe Schmelzpunkt des Ag-Si Eutektikums macht das Prozessieren von Silberkontakten relativ schwierig. Der große Unterschied der Ausdehnungskoeffizienten zwischen Silber und Silizium (siehe Kapitel 3.3.5) kann zudem zum Ausbrechen des Kontaktes beim Tempern führen. Vakuumgelötete Ag-Si Kontakte, die im Rahmen dieser Arbeit als Variante zur Kontaktierung von Silizium untersucht wurden, zeigten aus diesem Grund eine sehr schlechte thermische Wechselbeständigkeit. Silber wurde daher für die Kontaktierung eines thermischen Sensors für die Anwendung bei hohen Tempera-

turen ausgeschlossen. Aufgrund ihrer sehr guten thermischen Stabilität zählen die Metallsilizide der Übergangsmetalle zu den Erfolg versprechenden Kandidaten für eine zuverlässige Kontaktierung von Silizium. Die meisten dieser Silizide haben metallischen Charakter und bilden häufig geringere Barrierenhöhen auf Silizium als die reinen Metalle.

Tabelle 3.8 zeigt eine Übersicht über die Schmelztemperatur und Bildungstemperatur einiger ausgewählter Metallsilizide. Der angegebene Bereich der Bildungstemperatur entspricht einer Wachstumsrate von $10^{-14} - 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$. In der Literatur wurden teilweise unterschiedliche Werte für die Bildungstemperatur beobachtet, was mit den experimentellen Begebenheiten begründet wurde [70]. Die in der Tab. 3.8 angegebenen Werte entsprechen den geringsten beobachteten Bildungstemperaturen.

Die meisten Metalle bilden mehrere verschiedene Silizide unterschiedlicher Zusammensetzung. Als Beispiel betrachte man das System Nickel-Silizium. Bei etwa 250 °C wird aus einer dünnen Ni-Schicht auf Silizium eine metallreiche Silizidphase Ni_2Si gebildet. Das Silizidwachstum verläuft parallel zur Ni-Si Grenzschicht und die Schichtdicke wächst quadratisch mit der Zeit an. Dieser Prozess setzt sich solange fort, bis das gesamte Nickel verbraucht ist. Eine Erhöhung der Temperatur oder eine Verlängerung der Zeit führt zu der Bildung von NiSi durch die Reaktion zwischen Ni_2Si mit dem Si-Substrat. Auch dieser Prozess schreitet solange fort, bis die gesamte Ni_2Si -Schicht aufgebraucht ist. Bei sehr viel höheren Temperaturen von etwa 800 °C entsteht aus dem NiSi die Si-reiche Phase NiSi_2 . Bei dieser hohen Temperatur erfolgt die Umwandlung jedoch relativ schnell.

Silizide mit hoher Bildungstemperatur gelten als aussichtsreiche Kandidaten bei der Herstellung temperaturbeständiger Kontakte, da eine fortschreitende Silizidbildung auch bei hohen Einsatztemperaturen verhindert wird. Eine signifikante Änderung der elektrischen Eigenschaften und der mechanischen Eigenschaften sind dann unwahrscheinlich. Bei der Verwendung von Wolfram als Kontaktmaterial auf Silizium bis zu einer Einsatztemperatur von 450 °C ist, aufgrund der relativ hohen Bildungstemperaturen der Silizide und der geringen Diffusion von Wolfram in Silizium keine bzw. eine nur sehr langsame Alterung aufgrund fortschreitender Silizidbildung zu erwarten.

Tab. 3.8: Übersicht über die Schmelztemperatur T_S und Bildungstemperatur T_B ausgewählter Metallsilizide [70]

Silizid	T_S [°C]	T_B [°C]	Silizid	T_S [°C]	T_B [°C]
WSi ₂	~ 2160	600 – 800	TiSi ₂	1813	425 – 550
W ₅ Si ₃	~ 2320	1350 – 1870	Ti ₅ Si ₃	2400	650
MoSi ₂	~ 2020	474 – 550	Ni ₂ Si	1580	200 – 325
Mo ₃ Si	~ 2030	1192 – 1705	NiSi	1273	250 – 400
Mo ₅ Si ₃	~ 2180	1500 – 1700	NiSi ₂	1298	350 – 425
Ta ₉ Si ₂	~ 2510	-	Pt ₃ Si	~ 870	-
Ta ₅ Si	2500	-	Pt ₂ Si	1372	200 – 300
Ta ₃ Si	2340	-	PtSi	1502	200 – 300
Ta ₂ Si	2440	1040 – 1465	PtSi ₂	-	-
TaSi ₂	2040	-	-	-	-
Ta ₂ Si ₃	2450	-	-	-	-
Ta ₅ Si ₃	2550	-	-	-	-
Rh ₂ Si	1622	-	Co ₂ Si	1605	350 – 500
RhSi	1450	-	CoSi	1688	375 – 490
Rh ₅ Si ₃	1470	300 – 425	CoSi ₂	~ 1600	405 – 500
Rh ₃ Si ₂	820	-	CrSi ₂	1773	520 – 650
FeSi	1683	450 – 525			

3.3.2.2 Reaktionen mit Eisendisilizid

In der Literatur werden keine detaillierten Untersuchungen zur Bildung intermetallischer Phasen zwischen Metallen und Eisendisilizid beschrieben. Die Metalle können sowohl mit dem Eisen als auch mit Silizium stabile Phasen eingehen, die in Abhängigkeit von der Temperatur nebeneinander existieren können.

3.3.2.3 Reaktionen mit Siliziumkarbid

Die Reaktion von Metallen mit Siliziumkarbid ist grundsätzlich von der mit Silizium verschieden. Einige Metalle bilden neben den Siliziden auch Karbide. Außerdem ist aufgrund der festen Bindung zwischen dem Si-Atom und dem C-Atom die Bildungsenergie der Silizide meist deutlich höher als bei der Reaktion mit reinem Silizium.

Für die Herstellung von Silizidkontakten auf SiC sind daher in der Regel höhere Prozesstemperaturen erforderlich als bei der Herstellung von Kontakten auf Si, da zu-nächst die sehr stabile Si-C-Verbindung aufgebrochen werden muss.

Bei der Auswahl eines geeigneten Kontaktmaterials sollte einerseits ein Material gewählt werden, das ein Silizid oder Karbid bildet und einen geringen Widerstand aufweist; andererseits sollte das Material nicht zu reaktiv sein und thermodynamisch instabile Phasen bilden, die zu einer Änderung der Kontakteigenschaften beim Betrieb unter hohen Temperaturen führen können.

3.3.3 Diffusion und Löslichkeit

Die hohen Temperaturen während des Laserschweißens, bei dem mindestens eine der zu verbindenden Komponenten kurzzeitig über den Schmelzpunkt erwärmt wird, sowie die relativ hohen Einsatztemperaturen der Sensoren können zu einer Diffusion des Kontaktierungsmetalls in den Halbleiter oder des Halbleitermaterials in das Metall führen. Neben einer Reaktion zwischen dem Metall und Halbleiter (z.B. Silizidbildung) kann der Einbau von Fremdatomen in den Halbleiter zur Bildung von zusätzlichen Dotierungsniveaus, sog. tiefen Störstellen, führen (siehe Kapitel 3.3.4).

Die Diffusion und Löslichkeit der Kontaktierungsmetalle kann daher entscheidende

Bedeutung für die langzeitliche Stabilität der Eigenschaften des Sensors und der Kontakte haben. Der Einbau von Fremdatomen in das Sensormaterial kann zu einer Änderung der thermoelektrischen Eigenschaften (Seebeck-Koeffizient, elektrische Leitfähigkeit) des Sensors führen. Diffusion und Verbindungsbildung im Kontaktbereich kann die Kontakteigenschaften (mechanische Stabilität, Änderung des Kontaktwiderstandes) negativ beeinflussen.

3.3.3.1 Diffusion und Löslichkeit in Silizium

Tab. 3.9 gibt einen Überblick über die Diffusion und Löslichkeit ausgewählter Metalle in der festen Phase des Siliziums. Der in der Tabelle angegebene Wert für den Diffusionskoeffizienten D ist entweder ein Wert, der direkt aus der angegebenen Literatur übernommen wurde oder aus den angegebenen Werten für die Diffusionskonstante D_0 und der Aktivierungsenergie E_a nach der Arrheniusbeziehung berechnet wurde:

$$D = D_0 e^{-\frac{E_a}{kT}} \quad (3.1)$$

Die Metalle Cu, Ni, Cr und Au sind sehr schnell diffundierende Elemente in Silizium. Ni, Cu, Au und Ag haben zudem bei einer Temperatur von 1000 °C eine relativ hohe Löslichkeit, die zu einer zusätzlichen Dotierung, zumindest im Bereich der Schweißstelle, führen kann. Eine noch größere Löslichkeit besitzt Aluminium, welches außerdem eine flache Akzeptorstörstelle bildet (Abschnitt 3.3.4.1) und daher auch zur p-Dotierung von Silizium verwendet wird. Auch andere Metalle bilden Akzeptorstörstellen und wirken daher konterdotierend bei Verwendung von n-leitendem Silizium. Eine Dotierung der Schweißstelle mit diesen Metallen kann daher zur Bildung eines Schottky-Kontaktes und im Extremfall zur Bildung eines p-n-Überganges führen.

Wolfram, welches als Kontaktmaterial auf Silizium ausgewählt wurde, ist für seine gute Stabilität auf Si bis zu hohen Temperaturen bekannt. Die Diffusion und Löslichkeit sind gering. Eine Reaktion zwischen Wolfram und Silizium wird erst bei Temperaturen oberhalb von 600 °C beobachtet.

Tab. 3.9: Diffusion D und Löslichkeit L von Metallen in Silizium

Metall	D ₀	E _a	D (Temperatur)	L (Temperatur)	Referenz
	[cm ² /s]	[eV]	[cm ² /s]	[Atome/cm ³]	
P	-	-	-	$1,3 \cdot 10^{21}$ (1200 °C)	[114]
Sb	-	-	-	$7,0 \cdot 10^{19}$ (1325 °C)	[114]
As	-	-	-	$1,8 \cdot 10^{21}$ (1150 °C)	[114]
Al	-	-	$4,2 \cdot 10^{-13} - 3,16 \cdot 10^{-11}$ (1100 °C)	$1 \cdot 10^{19}$ (700 °C)	[65]
O	-	-		$3,0 \cdot 10^{18}$ (1420 °C)	[114]
Ag	-	-	$0,8 - 1,6 \cdot 10^{-15}$ (450 °C)	$2 \cdot 10^{17}$ (1350 °C)	[110]
			$2,68 \cdot 10^{-9}$ (1100 °C)	$8,1 \cdot 10^{14}$ (1024 °C)	[111]
Au	$2,44 \cdot 10^{-4}$	0,39	$2,33 \cdot 10^{-6}$ (700 °C)	$9,1 \cdot 10^{15} - 3,1 \cdot 10^{16}$ (1000 °C)	[65]
			$9 \cdot 10^{-6}$ (1100 °C)		
Ni	$6 \cdot 10^{-4}$	0,76	$3,0 \cdot 10^{-9}$ (450 °C)	$2,4 \cdot 10^{17}$ (1000 °C)	[112], [113]
	$2 \cdot 10^{-3}$	0,47	$3,8 \cdot 10^{-5}$ (1100 °C)	$1,4 \cdot 10^{13}$ (500 °C)	[65]
Ni	$2 \cdot 10^{-3}$	0,47	$3,8 \cdot 10^{-5}$ (1100 °C)	-	[115]
Cr	$1 \cdot 10^{-2}$	1,0	$2,1 \cdot 10^{-6}$ (1100 °C)	$6,1 \cdot 10^{13}$ (1000 °C)	[65]
			$1 \cdot 10^{-9}$ (450 °C)		
Cu	$4,7 \cdot 10^{-3}$	0,43	$4,73 \cdot 10^{-6}$ (450 °C)	$4,6 \cdot 10^{17}$ (1000 °C)	[65]
	$3,0 \cdot 10^{-4}$	0,18	$1,67 \cdot 10^{-5}$ (450 °C)	$1,2 \cdot 10^{14}$ (500 °C)	[116]
Pt	-	-	$3,6 \cdot 10^{-14}$ (850 °C)	$1,6 \cdot 10^{16}$ (850 °C)	[65]
Ti	-	-	$1,9 - 2,7 \cdot 10^{-12}$ (800 °C)	$2,4 - 6 \cdot 10^{13}$ (1000 °C)	[65]
			$2,5 \cdot 10^{-8} - 6,4 \cdot 10^{-11}$		
Mo	-	-	- ⁵	$> 3,6 \cdot 10^{13}$ (900 °C)	[115]
W	$9 \cdot 10^{-6}$	2,2	$7,57 \cdot 10^{-14}$ (1100 °C)	- ⁶	[115]

⁵ Über die Diffusion von Mo in Si sind derzeit keine genauen Werte verfügbar. Man geht jedoch davon aus, dass die Diffusionskonstante im Bereich von der des Chroms liegt [115].

⁶ Über die Löslichkeit von W gibt es noch keine gesicherten Angaben in der Literatur. Sie dürfte jedoch relativ gering sein und im Bereich der Löslichkeit der anderen Übergangsmetalle der Chrom-Gruppe (Cr, Mo) liegen [115].

In geschmolzenem Silizium sind die Diffusionskoeffizienten deutlich größer und liegen im Bereich von 10^{-4} bis $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [114]. Auch die Löslichkeit der Dotierungselemente ist in der flüssigen Phase im Allgemeinen größer. Das Verhältnis zwischen der Gleichgewichtskonzentration $C_{\text{flüssig}}$ in der flüssigen Phase und der Gleichgewichtskonzentration C_{fest} in der festen Phase im Bereich des Schmelzpunktes vom Silizium wird durch den Gleichgewichts-Verteilungskoeffizienten $k_0 = C_{\text{fest}} / C_{\text{flüssig}}$ angegeben. Der Verteilungskoeffizient ist im Allgemeinen kleiner als 1 und beträgt beispielsweise für die typischen Dotierungselemente Phosphor $k_0 = 0,35$, Antimon $k_0 = 0,023$ und Arsen $k_0 = 0,3$ [114] (siehe 2.2.4). Für Elemente mit geringerer Löslichkeit in der festen Phase liegt der Wert für den Verteilungskoeffizienten in einem Bereich zwischen $10^{-4} - 10^{-6}$. Der Verteilungskoeffizient für Wolfram ist demnach sehr klein.

3.3.3.2 Diffusion und Löslichkeit in Eisendisilizid

Über die Diffusion von Metallen in heiß gepresstem, polykristallinem $\beta\text{-FeSi}_2$ gibt es nur wenige aussagekräftige Angaben in der Literatur. Man muss jedoch davon ausgehen, dass die Diffusionskoeffizienten im Allgemeinen größer sind als in monokristallinem Silizium, da eine große Anzahl von Grenzflächen und Fehlstellen vorhanden sind, die eine Diffusion begünstigen.

Tab. 3.10: Löslichkeit von Metallen in FeSi_2

Metall	Löslichkeit (at. %)	Referenz / Bemerkung
Co	$\leq 10 \text{ (Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}_2, x \leq 0,1)$	[117]
Mn	$\leq 10 \text{ (Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Si}_2, x \leq 0,1)$	[118]
Rh	> 5	[119], polykristallines Material
Ru	< 3	[119], polykristallines Material
Pd	< 2	[119], polykristallines Material
Pt	$\leq 2 \text{ (Fe}_{1-x}\text{Pt}_x\text{Si}_2, x \leq 0,02)$	[120], heiß gepresstes Material

Aus dem gleichen Grund ist auch die Löslichkeit höher als in monokristallinem Silizium, da die Fehlstellen, Poren und Grenzflächen die Einlagerung von Fremdatomen begünstigen. Verschiedene Elemente, wie beispielsweise Kobalt substituieren das Eisen, andere, wie zum Beispiel Aluminium dagegen das Silizium. Die Löslichkeit dieser Elemente ist relativ hoch. Oberhalb der Löslichkeitsgrenze bilden sich weitere Phasen aus. Zum Beispiel wurde bei der Dotierung von FeSi_2 mit mehr als 2 at % Pt ($\text{Fe}_{1-x}\text{Pt}_x\text{Si}_2$, $x > 0,02$) eine zweite Phase bestehend aus Pt_2Si in der β - FeSi_2 -Matrix gefunden [120].

Tab. 3.11: Maximale Löslichkeit L_{\max} und Diffusionskoeffizient D einiger Metalle und Dotierstoffe in 6H-SiC [64]

Metall	$L_{\max} (> 2500\text{ °C})$ [Atome/cm ³]	D (Temperaturbereich) [cm ² /s]	Bemerkung
Au	$1,0 \cdot 10^{17}$	-	-
W	$2,5 \cdot 10^{17}$	-	-
Ta	$2,0 \cdot 10^{17}$	-	-
Ti	$3,3 \cdot 10^{17}$	-	-
Cr	$3,0 \cdot 10^{17}$	-	-
Cu	$1,2 \cdot 10^{17}$	-	-
N	$6,0 \cdot 10^{20}$	$5 \cdot 10^{-12}$ (1800 – 2450 °C)	-
Al	$2,0 \cdot 10^{21}$	$3 \cdot 10^{-14} - 6 \cdot 10^{-12}$ (1800 – 2300 °C)	-
Be	$8,0 \cdot 10^{20}$	$2 \cdot 10^{-9} - 1 \cdot 10^{-7}$ (1800 – 2300 °C)	schneller Zweig
		$3 \cdot 10^{-12} - 1 \cdot 10^{-9}$ (1800 – 2300 °C)	langsamer Zweig
B	$2,5 \cdot 10^{20}$	$2 \cdot 10^{-9} - 1 \cdot 10^{-7}$ (1800 – 2300 °C)	schneller Zweig
		$2,5 \cdot 10^{-13} - 3 \cdot 10^{-11}$ (1800 – 2300 °C)	langsamer Zweig

3.3.3.3 Diffusion und Löslichkeit in Siliziumkarbid

In Tab. 3.11 sind die Diffusion und maximale Löslichkeit einiger Dotierstoffe in 6H-SiC dargestellt. Die Löslichkeit von Metallen in SiC ist relativ gering. Die in der Literatur angegebenen Werte gelten für sehr hohe Temperaturen oberhalb 2500 °C. Nur wenige Untersuchungen gibt es zu Diffusionskoeffizienten in SiC. Die hohe Bindungsenergie und die kleinen interatomaren Abstände behindern die Diffusion von Dotierungsstoffen. Bor und Stickstoff substituieren den Kohlenstoff. Fremdatome wandern normalerweise über Si- oder C-Fehlstellen. Nur Stoffe mit kleinen Atomradien, wie Wasserstoff, Beryllium oder Lithium diffundieren über Zwischengitterplätze. Lediglich für einige ausgewählte Dotierstoffe sind Diffusionskoeffizienten in einem Temperaturbereich von 1800 °C bis 2300 °C bekannt. Die Diffusionsraten sind demnach in diesem Temperaturbereich sehr gering, sowohl für Stoffe, wie B und N, welche entlang von Si/C Fehlstellen diffundieren, als auch solchen, wie Be oder Li, die über Zwischengitterplätze diffundieren. Einige Elemente, beispielsweise B und Be, zeigen zwei Diffusionsprofile, einen schnellen und einen langsamen Zweig.

3.3.4 Bildung von Störstellen

Wie schon im vorangegangenen Kapitel erwähnt, kann der Einbau von Fremdatomen die Eigenschaften der Kontakte oder des gesamten Halbleiters verändern. Die Fremdatome können dotierend auf den Halbleiter wirken und zusätzliche Akzeptor- oder Donatorzustände in der Bandlücke bilden. Diese zusätzlichen Dotierungsniveaus sollten sich nicht negativ auf die Kontakt- oder Sensoreigenschaften auswirken.

Andererseits besteht die Möglichkeit durch eine zusätzliche Dotierung des Kontaktbereiches den Kontaktwiderstand zu verringern. Dies kann beispielsweise bei der Kontaktierung von n-leitendem Silizium durch eine geringe Zugabe von Antimon beim Laserschweißen geschehen. Auch eine Dotierungssegregation beim Laserschweißen kann sich positiv auf die Kontakteigenschaften auswirken.

3.3.4.1 Störstellen in Silizium

Einen Überblick über die Dotierungsniveaus einiger Elemente in Silizium ist in Tab. 3.12 zu sehen. Phosphor (P), Antimon (Sb), und Arsen (As) sind typische Dotierstoffe zur Herstellung von n-leitendem Si. Sie haben eine hohe Löslichkeit in Silizium und bilden flache Dotierungsniveaus. Al, welches eine flache Akzeptorstörstelle bildet und eine hohe Löslichkeit aufweist wird häufig als Dotierstoff für p-leitendes Material verwendet.

Der bei der Herstellung von einkristallinem Silizium nach dem Czochralski-Verfahren interstitiell eingelagerte Sauerstoff, mit einer Konzentration von gewöhnlich $\sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, kann thermisch aktiviert werden. Bei Temperaturen zwischen 300 und 500 °C und insbesondere bei 450 °C bilden sich elektrisch aktive Sauerstoffagglomerate, sogenannte thermische Donatoren [121], [122], [123]. Dieser Dotierungseffekt muss bei der Entwicklung eines Sensors mit Einsatztemperaturen im Bereich der thermischen Aktivierung des interstitiell eingelagerten Sauerstoffes berücksichtigt werden.

Auch durch interstitiell eingelagerte Si-Atome werden zusätzliche Donatorstörstellen bereitgestellt. Au, Ag, Pt und Ni bilden sowohl tiefe Akzeptor- als auch Donatorzustände. Für Cu, Cr, Ti und Ta wurden Donatorniveaus gefunden.

Für Wolfram, welches hier zur Kontaktierung von Silizium verwendet wurde, sind die in der Literatur gefundenen Angaben inkonsistent. In den unterschiedlichen Literaturstellen wurden bei der Dotierungswirkung von Wolfram zum Teil reine Akzeptorniveaus als auch reine Donatorniveaus angenommen. Dies kann zum Teil mit unterschiedlichen Messverfahren und der sehr geringen Diffusivität von Wolfram in Silizium begründet werden. In neueren Veröffentlichungen wurden sowohl Akzeptorniveaus als auch Donatorniveaus gefunden. K. Graff [115] geht von einem einzigen Donatorniveau in der unteren Hälfte der Bandlücke aus. Diese Annahme verbindet er mit dem chemischen Trend, nach welchem die Metalle der Chromgruppe ($n = 6$) nur ein einziges Donatorniveau bilden. Mittels Lebensdauerspektroskopie metallischer defekte in Silizium konnte diese Annahme später bestätigt werden. Man fand hierbei ein Donatorniveau in der unteren Hälfte der Bandlücke bei $E_V + 0.33 \text{ eV}$ bzw. $E_V + 0.34$ [128], [129].

Tab. 3.12: Ionisationsenergie ausgesuchter Dotierungselemente in Silizium

Element	Ionisationsenergie [eV]	Referenz	Element	Ionisationsenergie [eV]	Referenz
P	$E_L - 0,0453$ (D)	[124]	Cr	$E_L - 0,41$ (D)	[49]
Sb	$E_L - 0,0427$ (D)	[124]	Cr	$E_L - 0,28$ (D)	[115]
As	$E_L - 0,0537$ (D)	[124]	Mo	$E_V + 0,28 \pm 0,01$ (D)	[115]
Al	$E_V + 0,067$ (A)	[124]	Mo	$E_L - 0,33$ (D)	[124]
O	$E_L - 0,060$ (D)	[124]		$E_V + 0,34$ (D)	
	$E_L - 0,13$ (D)			$E_V + 0,30$ (D)	
Si	$E_L - 0,07$ (D)	[124]	W	$E_L - 0,22$ (D)	[124]
	$E_L - 0,49$ (D)			$E_L - 0,30$ (D)	
Ag	$E_V + 0,34$ (D)	[65]		$E_L - 0,37$ (D)	
	$E_L - 0,54$ (A)		W	$E_V + 0,22$ (A)	[125]
Au	$E_V + 0,35$ (D)	$E_V + 0,33$ (A)			
	$E_L - 0,55$ (A)	$E_L - 0,59$ (D)			
Cu	$E_V + 0,24$ (D)	[124]	W	$E_L - 0,22$ (D)	[49]
	$E_V + 0,37$ (D)			$E_L - 0,30$ (D)	
	$E_V + 0,52$ (D)			$E_L - 0,37$ (D)	
Ni	$E_V + 0,23$ (A)	[124]		$E_V + 0,34$ (D)	
	$E_L - 0,35$ (A)			$E_V + 0,31$ (D)	
Ta	$E_L - 0,14$ (D)	[49]	W	$E_V + 0,41$ (A)	[127]
	$E_L - 0,43$ (D)			$E_V + 0,22$ (D)	
Pt	$E_V + 0,25$ (A)	[49]	W	$E_V + 0,40$ (D)	[115]
	$E_L - 0,36$ (D)		W	$E_V + 0,41$ (A)	[126]
	$E_L - 0,30$ (D)		W	$E_V + 0,33$ (D)	[128]
Ti	$E_L - 0,21$ (D)	[124]	W	$E_V + 0,34$ (D)	[129]

3.3.4.2 Störstellen in FeSi₂

Eisendisilizid wird durch Zulegieren von Al, Mn, Cr und Ru p-leitend und durch Zugabe von Co, Ni, Pt, Rh und Pd n-leitend dotiert. Tabelle 3.13 enthält eine Übersicht über die gemessenen Aktivierungsenergien der einzelnen Dotierungselemente. Die Aktivierungsenergie, die aus der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit oder aus der Temperaturabhängigkeit des Hallkoeffizienten ermittelt wurde, gibt nicht zwangsläufig die genaue Lage des Dotierungsniveaus in der Bandlücke wieder. Die Aktivierungsenergie bei Kobalt-dotiertem FeSi₂ wurde beispielsweise als Anregung von Ladungsträgern vom Donatorniveau in das Leitungsband oder eine Anregung der Ladungsträgerbeweglichkeit, kleines Polaron, gedeutet. Platin–Rhodium Thermoelemente, die zur Kontaktierung von FeSi₂ verwendet wurden, führen demnach zur Bildung flacher Donatorniveaus in FeSi₂. Dies könnte sich auf die thermische Stabilität der Kontakte auswirken. Insbesondere bei Kontakten auf p-FeSi₂ kann eine Diffusion und Einlagerung dieser Fremdstoffe zu einer Erhöhung des Kontaktwiderstandes führen.

Tab. 3.13: Aktivierungsenergie von Dotierungsniveaus in β -FeSi₂

Element	Aktivierungsenergie [eV]	Bemerkung, Referenz
Al	$E_V + 0,055 \pm 0,010$	Einkristallines Material, [130]
	$E_V + 0,10 \pm 0,01$	
Al	$E_V + 0,06$ (FeAl _{0,04} Si _{1,96} , $N_A = 1,04 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$)	Kalt gepresstes und bei 1180 °C gesinter- tes Material, [23]
Mn	$E_V + 0,100$ (hoch rein, $N_A = 7,97 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$)	Heiß gepresstes Material, Ionisations- energie abhängig von der Reinheit der Ausgangsmaterialien und von N_A , Polaronenleitung möglich, [131]
	$E_V + 0,102$ (hoch rein, $N_A = 1,59 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$)	
	$E_V + 0,118$ (rein, $N_A = 2,12 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$)	
	$E_V + 0,123$ (rein, $N_A = 1,33 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$)	
Mn	$E_V + 0,06$ (Fe _{0,95} Mn _{0,05} Si _{2,07})	Dünnschichtmaterial, gesputtert, [132]
Cr	$E_V + 0,005 - E_V + 0,031$	Einkristallines Material, [133]
	$E_V + 0,085 - E_V + 0,094$	
Cr	$E_V + 0,075 \pm 0,010$	Einkristallines Material, [134]

Element	Aktivierungsenergie [eV]	Bemerkung, Referenz
Cr	$E_V + 0,085 \pm 0,020$	Einkristallines Material, [135]
Cr	$E_V + 0,08$ ($\text{FeCr}_{0,017}\text{Si}_{1,983}$ und $\text{FeCr}_{0,021}\text{Si}_{1,979}$)	Dünnschichtmaterial, gesputtert, [136]
Cr	$E_V + 0,07$ ($\text{Fe}_{0,95}\text{Cr}_{0,05}\text{Si}_{2,04}$)	Dünnschichtmaterial, gesputtert, [132]
V	$E_V + 0,04$ ($\text{Fe}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{Si}_{2,07}$)	Dünnschichtmaterial, gesputtert, [132]
Ru	$E_V + 0,02$ (Dotierung: 1 at% Ru)	Polykristallines Material, [119]
	$E_V + 0,005$ (Dotierung: 2 at% Ru)	
Co	$E_L - 0,0245$ ($\text{Fe}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{Si}_2$, $N_D = 1,33 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$)	Heiß gepresstes Material, Ionisationsenergie abhängig von der Dotierungsdichte, [131]
	$E_L - 0,013$ ($\text{Fe}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{Si}_2$, $N_D = 2,65 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$)	
Co	$E_L - 0,054$ ($\text{Fe}_{0,99}\text{Co}_{0,01}\text{Si}_2$, $N_D = 2,3 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$)	Kalt gepresstes und bei 1150 °C gesinter- tes Material, [137]
	$E_L - 0,034$ ($\text{Fe}_{0,97}\text{Co}_{0,03}\text{Si}_2$, $N_D = 8,1 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$)	
Co	$E_L - (0,16 - 0,055)$ ($N_D = 2,6 \cdot 10^{19} - 1,6 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$)	Kalt gepresstes und bei 1180 °C gesinter- tes Material, (Ladungsträgeranregung oder aktivierte Beweglichkeit, kleines Polaron), [23]
Co	$E_L - 0,04$ ($\text{Fe}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{Si}_{2,01}$)	Dünnschichtmaterial, gesputtert, [132]
Rh	$E_L - 0,01$ (Dotierung: 1 at% Rh)	Polykristallines Material, [119]
Pt	$E_L - 0,01$ ($\text{Fe}_{0,96}\text{Pt}_{0,04}\text{Si}_{2,0}$)	Dünnschichtmaterial, gesputtert, [132]
Pt	n-Typ	[138]
Pt	n-Typ, Donatorniveau dicht unterhalb des Leitungsbandes oder des Polaronenniveaus	Heiß gepresstes Material, [120]
Pd	$E_L - 0,07$ (Dotierung: 1 at% Pd)	Polykristallines Material, [119]
	$E_L - 0,04$ (Dotierung: 1,5 at% Pd)	
Pd	$E_L - 0,04$ ($\text{Fe}_{0,96}\text{Pd}_{0,04}\text{Si}_{2,03}$)	Dünnschichtmaterial, gesputtert, [132]
Ni	$E_L - 0,07$ ($\text{Fe}_{0,94}\text{Ni}_{0,06}\text{Si}_{2,05}$)	Dünnschichtmaterial, gesputtert, [132]
Ni	$E_L - 0,153$ ($\text{Fe}_{0,99}\text{Ni}_{0,01}\text{Si}_2$, $N_D = 1,9 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$)	Polykristallines Material, [137]
	$E_L - 0,148$ ($\text{Fe}_{0,97}\text{Ni}_{0,03}\text{Si}_2$, $N_D = 4,7 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$)	

3.3.4.3 Störstellen in Siliziumkarbid

Über tiefe Störstellen in SiC gibt es nur relativ wenige Literaturangaben. Tabelle 3.14 gibt einen Überblick über die Dotierungsniveaus einiger Elemente in 6H-SiC. N, Al, B und Ga sind typische Dotierungselemente zur Herstellung von dotierten SiC-Wafern. Sie besitzen relativ flache Niveaus.

Tab. 3.14: Dotierungsniveaus in 6H-SiC

Element	Ionisationsenergie [eV]	Referenz
N	$E_L - 0,081$ (D)	[139]
	$E_L - 0,138$ (D)	
	$E_L - 0,142$ (D)	
Al	$E_V + 0,23$ (A)	[139]
B	$E_V + 0,35$ (A)	[139]
Ga	$E_V + 0,29$ (A)	[139]
Ti	$E_L - 0,6$ (D)	[139]
Ti	$E_L - 0,117$ (A)	[140]
	$E_L - 0,160$ (A)	
Cr	$E_L - 0,54$ (D)	[139], [141]
V	$E_L - 0,71$ (D)	[142]
V	$E_L - 0,71$ (D), $E_L - 0,75$ (D)	[141]
Ta	$E_L - 0,46$ (D)	[143]
	$E_L - 0,49$ (D)	
W	$E_L - 1,43$ (D)	[144]
	$E_L - 1,16$ (D)	
	$E_L - 1,14$ (D)	

3.3.5 Der thermische Ausdehnungskoeffizient

Die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungseigenschaften der Metalle und Halbleiter können sich, insbesondere bei thermischer Wechselbelastung, auf die mechanische Stabilität der Kontakte auswirken. In Abb. 3.2 bis Abb. 3.5 sind die linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten ausgewählter Metalle und der Halbleiter Si, kubisches β -SiC⁷ und FeSi₂ in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt (Metalle aus [145], Si und WSi₂ aus [146], SiC aus [147], [148], FeSi₂ aus [70]).

Einkristallines Silizium und Siliziumkarbid besitzen einen relativ geringen thermischen Ausdehnungskoeffizienten, der sich über einen weiten Temperaturbereich nur wenig ändert. Viele Metalle, insbesondere die Edelmetalle Au und Ag, weisen dagegen sehr hohe Ausdehnungskoeffizienten auf, die zudem eine relativ starke Abhängigkeit von der Temperatur zeigen. Von den reinen Metallen besitzt Wolfram den geringsten thermischen Ausdehnungskoeffizienten, der über einen großen Temperaturbereich von etwa 500 K bis 1400 K mit dem von kubischen β -SiC nahezu übereinstimmt. In Bezug auf die thermische Wechselbeständigkeit ist demnach Wolfram besonders für die Kontaktierung von SiC und Si geeignet. Auch die Refraktärmetalle Molybdän und Tantal besitzen geringe Ausdehnungskoeffizienten. Bei der Reaktion zwischen Wolfram und Silizium oberhalb 600 °C wird WSi₂ gebildet. Der Ausdehnungskoeffizient dieses Silizids ist deutlich größer als der von Wolfram oder Silizium. Dies kann sich negativ auf die thermische Wechselbeständigkeit des Kontaktes auswirken. Jedoch ist die Schichtdicke des gebildeten Silizids im Vergleich zur Dicke der verwendeten Metallfolien und der Dicke des Si-Wafers sehr klein. Auch andere Metallsilizide, die hier nicht alle dargestellt werden können, haben zum Teil deutlich abweichende Ausdehnungskoeffizienten im Vergleich zu den reinen Metallen und den Halbleitern (siehe hierzu [146]).

Die Temperaturabhängigkeit des linearen Ausdehnungskoeffizienten von FeSi₂ zeigt einen vergleichbaren Verlauf wie der von Rhodium. Auch Pt, Cr und Ti haben thermische Ausdehnungskoeffizienten, die über einen weiten Temperaturbereich relativ gering

⁷ Oberhalb Raumtemperatur ist der Unterschied zwischen den thermischen Ausdehnungskoeffizienten verschiedener Polytypen sehr klein bzw. nahezu vernachlässigbar [147]

von dem des FeSi_2 abweichen und damit in Bezug auf die thermophysikalischen Eigenschaften günstige Kontaktierungsmetalle darstellen.

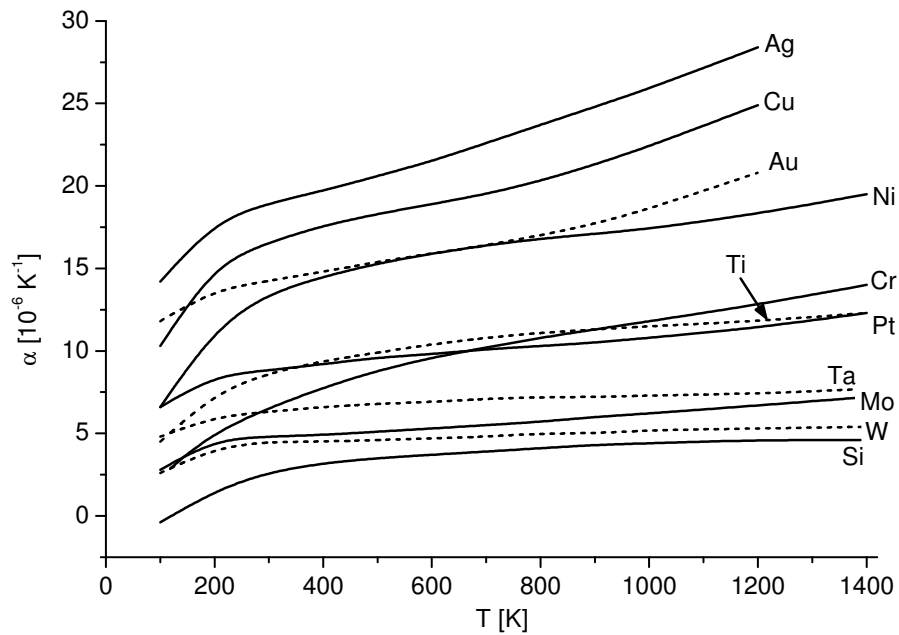


Abb. 3.2: Linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient von Si im Vergleich zu ausgewählten Metallen [145], [146]

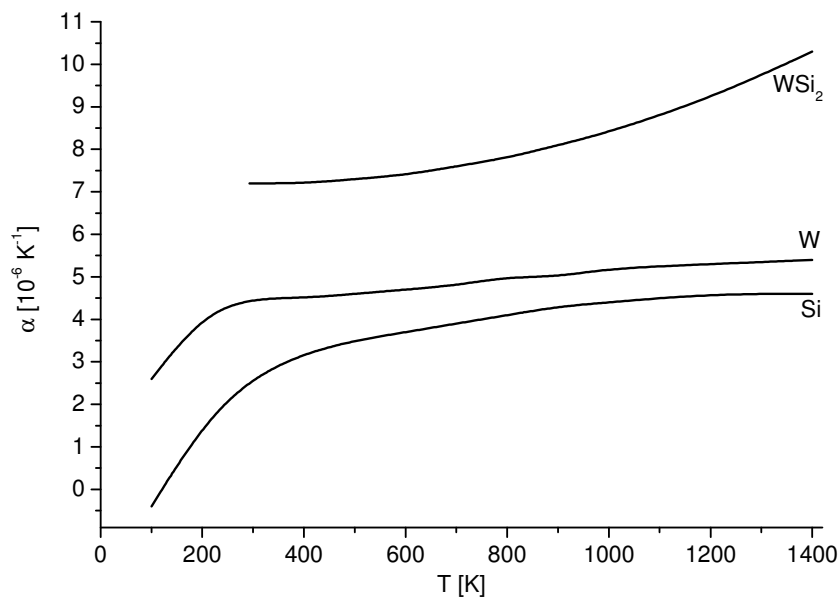


Abb. 3.3: Linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient von Si, W und WSi_2 [145], [146]

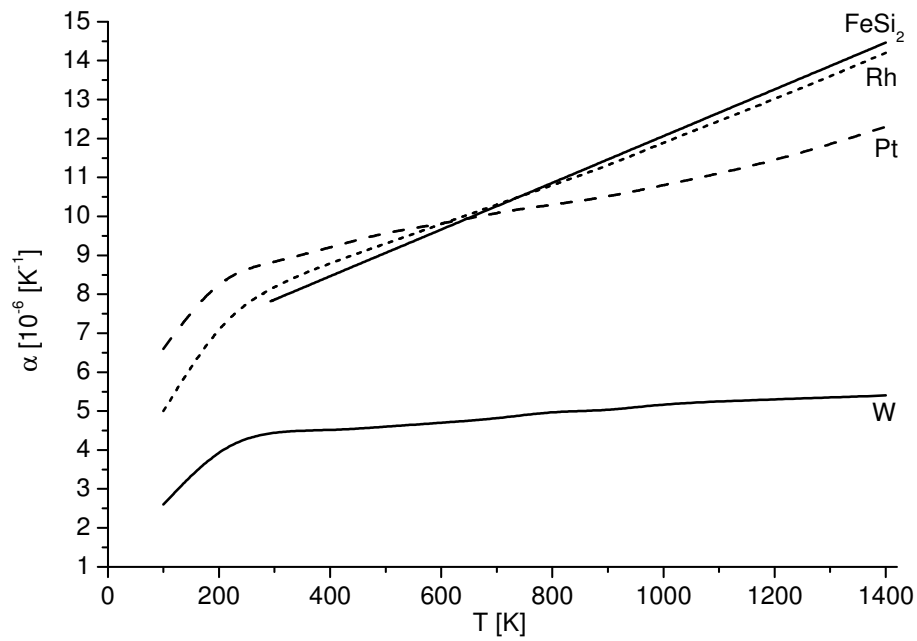


Abb. 3.4: Linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient von FeSi₂ im Vergleich zu W, Pt, und Rh [70], [145]

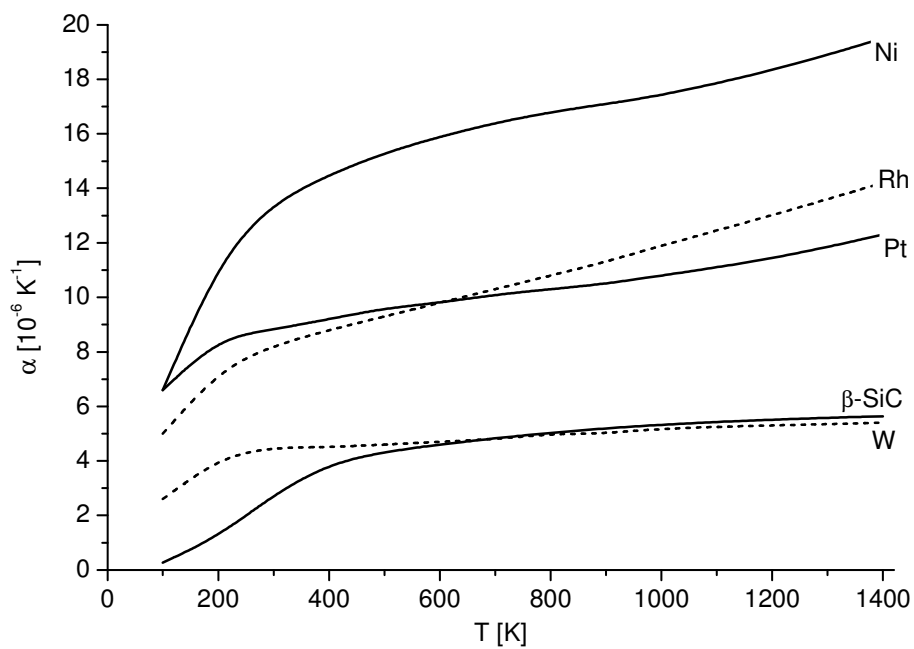


Abb. 3.5: Linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient von SiC im Vergleich zu W, Pt, Rh, und Ni [145], [147], [148]

3.3.6 Temperaturstabilität und Oxidation

Die Halbleitersensoren sollen bei moderaten bis hohen Temperaturen und unter atmosphärischen Bedingungen eingesetzt werden. Eine Reaktion des Kontaktmaterials mit dem Luftsauerstoff oder Stickstoff kann zur Zerstörung des Kontaktes führen und muss in jedem Falle verhindert werden. Gute Oxidationsbeständigkeit auch bei sehr hohen Temperaturen zeigen die Edelmetalle Pt, Rh und Au. Andere Metalle, wie beispielsweise Al oder Cr, bilden eine dünne, sehr stabile Oxidschicht, die vor einer weiteren Oxidation schützt. Die Refraktärmetalle Mo, Ta, Ti und W neigen dazu, schon bei relativ geringen Temperaturen heftig zu oxidieren. Cr ist das einzige Refraktärmetall, das eine dünne stabile Oxidschicht bildet und oxidationsbeständig ist. Jedoch reagiert Cr mit Stickstoff

Tab. 3.15: Bildungstemperatur T_B und Zersetzungstemperatur T_Z ausgewählter Metalloxide [150], [151]

Metall	T_B [°C]	T_Z [°C]	Metalloxide	Bemerkung
Ag	150	> 180	Ag_2O	
Au	-	-	-	Keine Oxidation
Pt	> 900	> 1200	PtO_2	PtO_2 sublimiert
Rh	> 600	1100...1120	RhO_2 , Rh_2O_3 , RhO	
Ti				Bei 450 °C wurde starke Oxidation beobachtet.
W	> 450	850 (Sublimation von WO_3)	WO_3	Verstärkte Oxidation oberhalb 450 °C.
Mo	> 370			Schnell zunehmende Oxidation oberhalb 370 °C
Ta	> 260		Ta_2O_5	Ab 260 °C beginnende Oxidation und Versprödung. Starke Oxidation ab 450 °C.
Cr				Ein festhaftender Oxidfilm schützt das darunter liegendes Metall vor weiterer Oxidation

und muss durch Zulegieren von beispielsweise Yttrium oder Selten-Erde-Metalle vor einer Reaktion mit Stickstoff und der daraus resultierenden Versprödung geschützt werden [149].

Tabelle 3.15 gibt einen Überblick über die Oxidationseigenschaften auserwählter Metalle. Der Einsatz von Wolfram ist auf eine Temperatur unterhalb 450 °C beschränkt. Oberhalb 450 °C bildet sich eine poröse und instabile WO₃ Schicht. Eigene Versuche haben gezeigt, dass bei der Auslagerung von Si-W Kontakten bei 500 °C die rasche Oxidbildung zur Zerstörung des Kontaktes innerhalb 100 Stunden führt. Bei 450 °C wurde erst nach einer langen Temperdauer von mehr als 3000 Stunden die Bildung einer dünnen WO₃ Schicht festgestellt, ohne jedoch die mechanischen und elektrischen Eigenschaften des Metall-Halbleiter-Kontaktes signifikant zu beeinträchtigen. Diese Temperatur stellt demnach die obere Grenze für die Verwendung von Wolfram dar.

3.4 Bewertung der Materialeigenschaften und Materialauswahl

3.4.1 Materialauswahl zur Kontaktierung von Silizium

Ziel ist es, einen elektrischen Kontakt zwischen Silizium und einem Thermoelement herzustellen, der unter atmosphärischen Bedingungen langfristig und thermomechanisch im Temperaturbereich zwischen -150 °C und 450 °C eine ausreichende Stabilität aufweist.

Als geeignetes Thermoelementmaterial standen Typ E, beziehungsweise aufgrund der besseren Temperaturstabilität insbesondere bei der Verwendung relativ dünner Thermoelementdrähte ($\varnothing_D \approx 0.1$ mm), Typ K zur Verfügung. Die Edelmetallthermoelementlegierungen Typ B und Typ S, die insbesondere für den Einsatz bei hohen Temperaturen in oxidierenden Umgebungen entwickelt wurden, sind teuer und wurden daher zur Kontaktierung von Silizium nicht in Betracht gezogen. Auch die W/Rh Thermoelemente sind für den vorgesehenen Einsatztemperaturbereich der Si-Sensoren nicht geeignet.

Da die Thermoelementtypen E und K aus Nickellegierungen bestehen, ist eine direkte Kontaktierung des Siliziums aufgrund der Bildung spröder und thermisch instabiler Nickelsilizide nicht uneingeschränkt möglich. Als Diffusionsbarriere zwischen dem

Thermoelement und dem Halbleiter wurde Wolfram gewählt. Mit dem Laserschweißverfahren wurde eine Methode gefunden, dünne Wolframfolien prozesssicher und stabil mit dem Silizium zu verschweißen. Die Befestigung der Thermoelemente auf der Wolframfolie mittels Laserschweißen war problemlos.

Wolfram weist, wie in den vorangegangenen Abschnitten erläutert, außerordentlich gute Eigenschaften zur Kontaktierung von Silizium auf. Die Barrierenhöhe ist relativ gering und die in der Literatur angegebenen Kontaktwiderstände liegen im Bereich anderer typischer Kontaktierungsmetalle. Wolfram bildet zwei thermisch stabile Silizide, wobei die Bildungsraten unterhalb 450 °C außerordentlich gering sind, so dass eine signifikante Änderung der Kontakteigenschaften während langzeitlichem Betrieb unterhalb dieser Temperatur nicht zu erwarten ist. Während dem Laserschweißen in den Halbleiter eingelagertes Wolfram bildet vermutlich eine tiefe Donatorstörstelle, was sich positiv auf den Kontaktwiderstand des n-leitenden Si auswirken kann. Da Diffusion und Löslichkeit von Wolfram in Silizium unterhalb der oberen Einsatztemperatur von 450 °C sehr gering sind, kann eine fortschreitende Diffusion in das Sensormaterial und damit eine signifikante Änderung der Sensoreigenschaften ausgeschlossen werden.

Der thermische Ausdehnungskoeffizient von Silizium und Wolfram unterscheiden sich über einen weiten Temperaturbereich kaum. Bei der Verwendung von Wolfram ist, im Vergleich zu allen anderen Metallen, das Risiko einer Schädigung des Kontaktes durch thermomechanische Spannungen sehr gering. Zudem besitzt Wolfram einen sehr hohen Schmelzpunkt und gute Hochtemperatureigenschaften. Limitierend ist einzig die beschleunigte Oxidation von Wolfram bei Temperaturen oberhalb 450 °C.

3.4.2 Materialauswahl zur Kontaktierung von Eisendisilizid

Da FeSi_2 für den Einsatz bei Temperaturen oberhalb 450 °C vorgesehen ist, sind die Thermoelementtypen E und K nur bedingt einsetzbar. Eine bessere Langzeitstabilität kann hier mit den Thermoelementtypen S oder B gewährleistet werden.

Da nur relativ wenige Informationen über die Kontaktierung von FeSi_2 vorliegen, wurde hier versucht, eine direkte Kontaktierung von FeSi_2 mit Pt/Rh Thermoelementen herzustellen. Andere Metalle, die ggf. als Diffusionsbarriere verwendet werden können, sind nicht ohne weiteres einsetzbar. Die Refraktärmetalle W, Mo, Ti, und Ta, welche häufig in

der Halbleiterfertigung als Diffusionsbarriere verwendet werden, neigen dazu, schon bei relativ geringen Temperaturen stark zu oxidieren, was zu einem Ausfall des Kontaktes führen könnte. Die Herstellung eines zusätzlichen Oxidationsschutzes ist relativ aufwendig. Bei der Verwendung von Pt/Rh Thermoelementmaterial ist dieser zusätzliche Prozess nicht erforderlich.

Durch Zulegieren von Pt oder Rh bildet sich n-leitendes FeSi_2 . Die Einlagerung von diesen Elementen während des Laserschweißens oder aufgrund von Diffusion bei hohen Einsatztemperaturen kann sich daher insbesondere bei Kontakten auf p-leitendem FeSi_2 , z.B. auf $\text{FeAl}_{0,06}\text{Si}_{1,95}$, negativ auf die elektrischen Eigenschaften auswirken. Aufgrund der hohen Einsatztemperaturen und der vermutlich relativ schnellen Diffusion entlang von Fehlstellen und Korngrenzen besteht zudem das Risiko einer Änderung der Sensoreigenschaften. Auch kann, aufgrund der extrem hohen Einsatztemperaturen von bis zu $800\text{ }^\circ\text{C}$, eine Diffusion von Eisen oder Silizium in das Thermoelementmaterial und damit eine Änderung der Kontakteigenschaften nicht ausgeschlossen werden.

Die thermomechanische Stabilität sollte aufgrund der guten Übereinstimmung der thermischen Ausdehnungskoeffizienten von FeSi_2 , Pt und Rh relativ gut sein, um auch bei hohen thermomechanischen Belastungen eine ausreichende Stabilität des Kontaktes zu gewährleisten.

3.4.3 Materialauswahl zur Kontaktierung von Siliziumkarbid

Die Kontaktierung von SiC erwies sich als besonders schwierig. Nur wenige Metalle konnten problemlos und dauerhaft mittels Laserschweißen direkt mit dem Halbleiter verbunden werden, da für die Reaktion mit SiC relativ hohe Prozesstemperaturen notwendig sind. Bei der Verwendung hoher Laserenergien konnte zwar die Reaktivität zwischen Halbleiter und Metall erhöht werden, die lokal auftretenden sehr hohen Temperaturgradienten führten jedoch oftmals zu Rissbildung oder Materialausbrüchen im SiC.

Prozesssicher konnten die nickelhaltigen Legierungen vom Typ K (Thermoelement $\text{Ni}_{90}\text{Cr}_{10}$ und $\text{Ni}_{95}(\text{Al}, \text{Mn}, \text{Si})_5$) mit dem SiC verschweißt werden. Nickel und Nickellegierungen sind als gute Kontaktbildner auf SiC bekannt. Sie bilden Kontakte mit relativ geringen Kontaktwiderständen und weisen eine gute thermische Stabilität auf. Mit

Nickelkontakten wurden bisher die geringsten Kontaktwiderstände auf n-leitendem 6H-SiC hergestellt.

Problematisch sind ggf. eine fortschreitende Silizidbildung und eine Versprödung des Kontaktmaterials sowie die Oxidation der Thermoelementlegierung bei Einsatz unter atmosphärischen Bedingungen. Die thermomechanischen Eigenschaften könnten durch die relativ stark abweichenden thermischen Ausdehnungskoeffizienten beeinträchtigt sein.

Zur Kontaktierung von SiC wurde im Rahmen dieser Arbeit nur eine grundlegende Untersuchung zur Herstellbarkeit und Verwendung dieser Kontaktsysteme vorgenommen. Langzeituntersuchungen unter bestimmten Einsatzbedingungen, insbesondere die thermomechanische Belastbarkeit dieser Kontaktsysteme, konnten nicht detailliert durchgeführt werden.

4 Experimentelle Methoden

4.1 Laserschweißen

4.1.1 Laserschweißgeräte

Zur Herstellung temperaturstabiler Kontakte wurden zwei Mikrolaserschweißgeräte Star Weld Performance LSW 4002 sowie SWP 5002 von der Firma Baasel Lasertech (Rofin-Baasel) verwendet. Wichtige technische Parameter der Laserschweißgeräte können Tabelle 4.1 entnommen werden. Bei beiden Geräten handelt es sich um blitzlampengepumpte, gepulste Nd:YAG Laser mit einer Wellenlänge von $\lambda = 1,06 \mu\text{m}$. Die Pulslänge liegt mit einem Wertebereich von 0,5 bis einige Millisekunden in einem zum Schweißen günstigen Bereich. Das fortschrittlichere Modell SWP5002 verfügt über einen speziellen Resonator („sweet spot“), wodurch die Strahlqualität erhöht und der Fokusedurchmesser geringer ist. Energie und Leistung sind durch diesen Resonator um circa 20 % reduziert. Bei diesem Gerät ist es auch möglich die Pulsform beliebig zu verändern. Beispielsweise kann anstatt des normalen Rechteckpulses eine Pulsform mit hoher Anfangsintensität und abfallenden Rampen, wie in Abb. 4.1 rechts dargestellt, verwendet werden. Durch eine Pulsformung kann die Temperaturführung beim Punktschweißen gerade im Bereich der Durchmischung der Schmelzen besser kontrolliert werden. Durch eine sowohl der Geometrie als auch der Werkstoffpaarung angepasste Pulsformung mit hohen Anfangsleistungen und entsprechend abfallenden Rampen können zu tiefe und damit fehlerhafte Schweißungen, aber auch nicht ausreichende Einschweißtiefen vermieden werden.

Bei der Herstellung von Kontakten auf heiß gepresstem FeSi_2 , das aufgrund seiner Sprödigkeit und seines großen Absorptionskoeffizienten empfindlich auf die eingestellten Schweißparameter reagiert, wurde die Pulsformung zur Verbesserung der Schweißergebnisse erfolgreich eingesetzt.

Die Werkstücke wurden von Hand zusammengeführt. Die Position der Werkstücke kann dabei durch die eingebaute Mikroskopoptik kontrolliert werden. Ein Fadenkreuz zeigt die Position des Strahlfokus an, der über ein Spiegelsystem in die Mikroskopoptik eingekoppelt wird. Über einen Fußschalter wird der Laserpuls ausgelöst. Die Pulsleistung wird durch die an der Blitzlampe angelegte Spannung vorgegeben. Zur Vermeidung von

Oxidation ist es möglich, die Werkstücke mit einem Schutzgas zu umspülen. Dies war jedoch bei den hier hergestellten Materialverbindungen sowie den sehr kurzen Puls-längen im Bereich von 1 ms nicht unbedingt erforderlich.

Zur Kontaktierung von Silizium wurde aus Gründen der Verfügbarkeit im Wesentlichen das ältere Modell LSW4002 verwendet, während für die Kontaktierung von FeSi_2 und SiC das neuere Gerät SWP 5002 verwendet wurde.

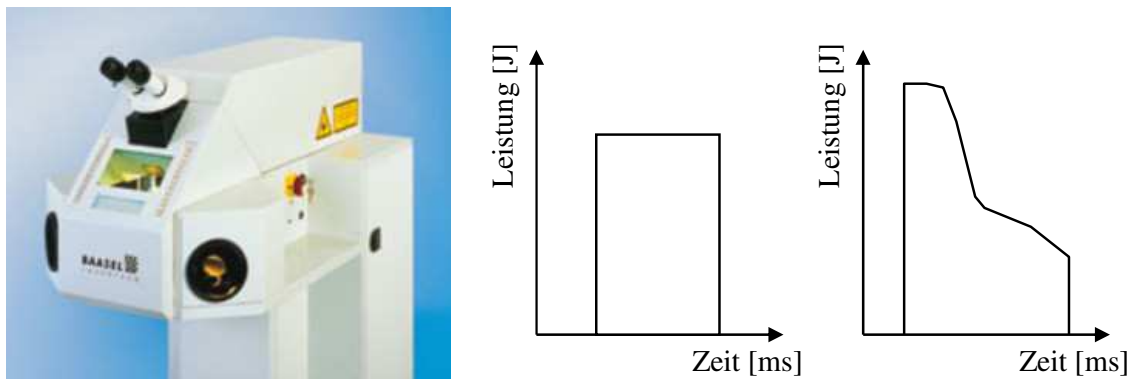


Abb. 4.1: Laserschweißgerät Rofin-Baasel SWP5002 und Leistungs/Zeit – Diagramme von Laserpulsen ohne und mit Pulsformung (rechts)

Tab. 4.1: Eckdaten der verwendeten Laserschweißgeräte (Herstellerangabe)

Parameter	LSW4002	SWP5002	Bemerkung
Wellenlänge [μm]	1,06	1,06	-
Nennleistung [W]	80	38	-
max. Pulsenergie [J]	80	35	-
max. Pulsspitzenleistung [kW]	-	3,5	-
Pulsdauer [ms]	0,5 – 20	0,5 – 50	Durch Pulsformung beim SWP5002 auch kürzere Pulsdauer möglich
Pulsfolgefrequenz [Hz]	0 – 5	0 – 10	-
Fokusedurchmesser [mm]	0,4 – 2	0,1 – 1,5	Mit speziellem Fokussierobjektiv kann beim SWP5002 ein Fokusedurchmesser von 50 μm erreicht werden

4.1.2 Kontaktierungsmethoden

Je nach Werkstoffpaarung wurden unterschiedliche Schweißtechniken angewendet, die im Folgenden beschrieben werden. Ausschlaggebend für die Anwendung verschiedener Methoden sind die unterschiedlichen Eigenschaften der verwendeten Materialien, wie zum Beispiel die Absorption der Laserstrahlung, Schmelzpunkt, Dichte, Duktilität oder Sprödigkeit, Wärmeleitfähigkeit und Wärmekapazität. Ein weiteres Kriterium liegt in der technischen Umsetzbarkeit der verschiedenen Methoden in Hinblick auf eine Kleinserienfertigung.

4.1.2.1 Kontaktierung von Silizium

Da nickelhaltige Thermoelemente nicht direkt mit Silizium verschweißt werden können, was einerseits mit der Bildung sehr spröder Nickelsilizide und andererseits mit dem großen Unterschied im thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Nickel und Silizium zusammenhängt, wurde Wolfram als Kontaktmaterial und Diffusionsbarriere verwendet. Zwar gelten Wolframsilizide ebenfalls als spröde, jedoch weisen die lasergeschweißten Kontakte sehr gute mechanische Stabilität auf (siehe Abb. 4.5). Wolfram besitzt im Vergleich zum Silizium einen sehr hohen Schmelzpunkt, der bei etwa 3420 °C liegt. Der Absorptionskoeffizient von Wolfram ist mit $4,35 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-1}$ ($\lambda = 1,06 \text{ }\mu\text{m}$) sehr viel größer als der von Silizium ($\alpha \approx 50 \text{ cm}^{-1}$ für undotiertes Silizium). Jedoch wird fast 60 % der Laserstrahlung an der Wolframoberfläche reflektiert, beim Silizium sind es 33 % [57].

Wie in Abb. 4.2 links schematisch dargestellt, wurden quadratische (Kantenlänge etwa 1,5 mm) oder runde (Durchmesser von 1 bis 1,5 mm) Abschnitte einer 50 μm dicken Wolfram-Folie auf der Siliziumprobe platziert. Der Laserfokus wurde entlang der Folienkante auf das Silizium gerichtet, um einerseits relativ viel Silizium aufzuschmelzen, andererseits die Wolframfolie möglichst unbeschädigt zu lassen. Das über einen relativ großen Bereich aufgeschmolzene Silizium reagiert mit der Folienunterseite unter Bildung von Wolfram-Silizid. Ein geringer Teil der Schmelze kann, wie in Abb. 4.2 schematisch dargestellt, über die Kante der Wolframfolie auf die Oberseite gelangen. Es entsteht dadurch eine sehr feste Verbindung zwischen der Wolframfolie und dem Silizium. Abb. 4.5 zeigt einen Belastungstest eines so hergestellten Kontaktes. Dazu wurde

ein Gewicht von 100 g am Thermoelementdraht unterhalb des Silizium-Wolfram-Kontaktes angehängt.

Eine weitere technologische Variante ist in Abb. 4.2 rechts dargestellt. Kurze Wolfram-Stifte mit einem Durchmesser von 1 bis 3 mm wurden in passgenaue, mikrotechnisch durch Tiefenätzen hergestellte Kontaktlöcher in das Silizium eingelassen. Der Stift wird von der Unterseite aus fast über die gesamte Dicke des Siliziumwafers eingeführt. Zur Kontaktierung genügt ein einzelner Laserpuls auf die Oberseite des Kontaktloches, so dass wiederum im Wesentlichen das Silizium schmilzt und mit einem Teil der Wolframoberfläche reagiert. Bei dieser Kontaktierungsmethode wurde zunächst das Thermoelement mit dem Wolframstift verschweißt. Bei beiden Kontaktierungsmethoden ist es nicht möglich, die Größe des entstehenden Kontaktbereiches genau zu kontrollieren.

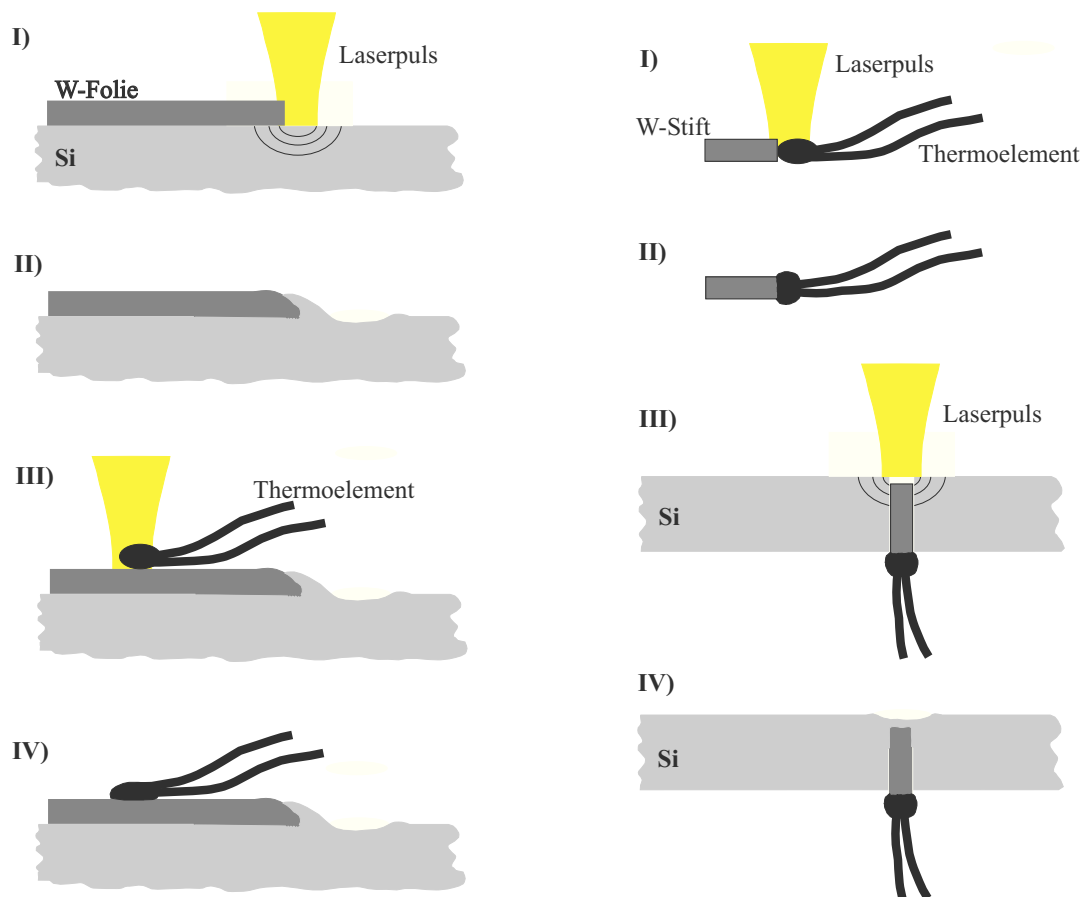


Abb. 4.2: Technologische Varianten bei der Kontaktierung von Silizium, links mit einer 50 µm dicken Wolfram-Folie und rechts mit einem Wolfram-Stift

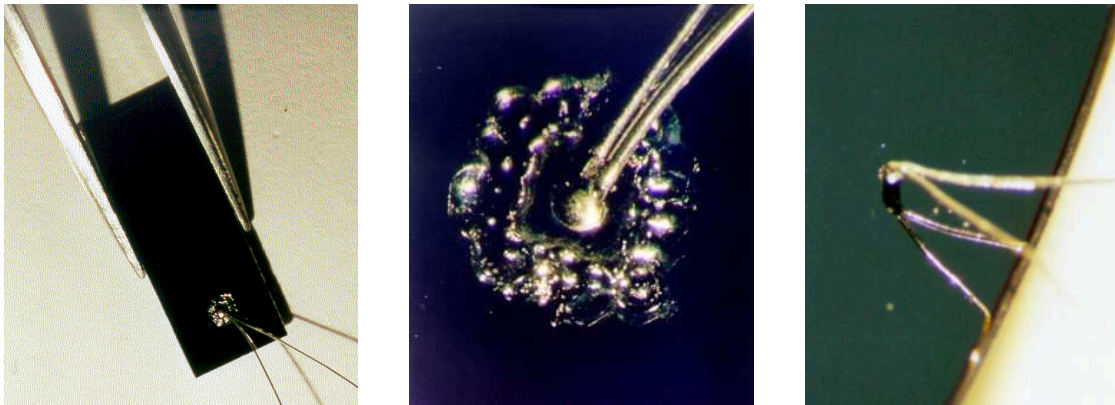


Abb. 4.3: Silizium-Wolfram Folienkontakt (links und Mitte) und Stiftkontakt (rechts)

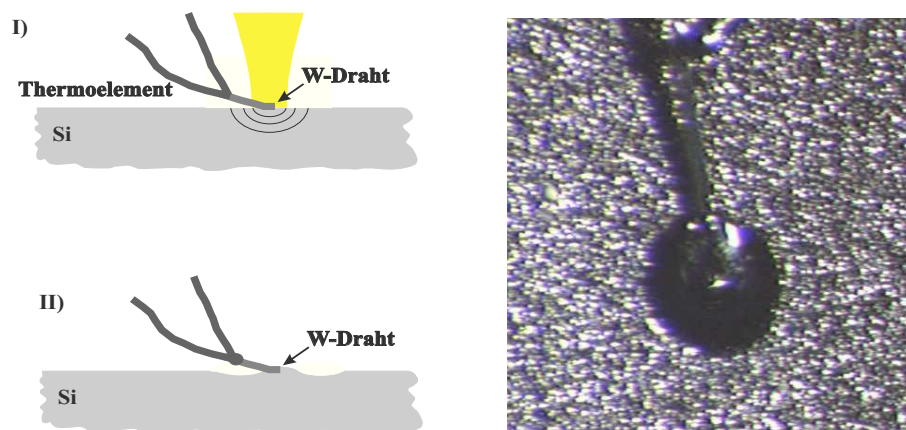


Abb. 4.4: Kontaktierung mit einem dünnen Wolfram-Draht. Links: Schematische Darstellung, Rechts: Lasergeschweißter W-Si- Kontakt, hergestellt mit einem 50 μm dicken W-Draht



Abb. 4.5: Belastungstest: Silizium-Wolfram-Folienkontakt (Last 1 kN)

Die Kontaktfläche zwischen dem Metall und dem Halbleiter muss zur Bestimmung des spezifischen Kontaktwiderstandes bekannt sein, um sie genau zu erfassen. Für die Herstellung von Proben zur Bestimmung des spezifischen Kontaktwiderstandes wurde ein kurzes Stück dünner Wolfram-Draht mit einem Durchmesser von 50 μm mit dem Thermoelement verbunden. Die Spitze des Drahtes wurde dann, wie in Abb. 4.4 schematisch dargestellt, mit dem Silizium verschweißt. Zwar kann auch hier die Kontaktfläche nicht exakt ermittelt werden, jedoch sind genauere Abschätzungen möglich als bei den beiden anderen Kontaktierungsmethoden. Die geringeren Kontaktausmaße verringern zudem den Fehler bei der Bestimmung der Kontaktabstände, wo diese für das Messergebnis relevant sind, wie beispielsweise bei der van der Pauw Methode. Allerdings ist diese Geometrie nicht ideal für den Einsatz in der sensorischen Anwendung, da sich aufgrund des relativ großen Abstandes des Thermoelements von der Halbleiteroberfläche eine Temperaturdifferenz zwischen Silizium-Wolfram-Kontakt (Potentialmessung) und Thermoelementmessstelle (Temperaturmessung) aufbauen kann. Zudem ist die mechanische Belastbarkeit bei dieser Konfiguration deutlich geringer als bei den oben genannten Methoden mit Folien- und Stiftkontakt.

4.1.2.2 Kontaktierung von Eisendisilizid

Heißgepresstes polykristallines Eisendisilizid lässt sich in ähnlicher Weise kontaktieren wie Silizium. Neben Kontakten mit Wolfram-Folien, die ähnliche Eigenschaften aufweisen wie im Falle von Silizium, wurden direkt geschweißte Kontakte mit Platin-Rhodium Thermoelementen hergestellt, die bei Temperaturen oberhalb 450 $^{\circ}\text{C}$ eingesetzt werden sollen.

Aufgrund der kleineren direkten Bandlücke von 0,85 eV ist jedoch der Absorptionskoeffizient deutlich größer als der von Silizium. Er liegt für die verwendete Wellenlänge $\lambda = 1,06 \mu\text{m}$ im Bereich von etwa $2 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-1}$ [70]. Der Reflexionskoeffizient beträgt bei dieser Wellenlänge etwa 0,53. Zudem ist die Wärmeleitfähigkeit von FeSi_2 deutlich schlechter als die von Silizium. Der große Absorptionskoeffizient, bzw. die geringe Absorptionslänge $1/\alpha$, und die geringe Wärmeleitfähigkeit des Materials führt dazu, dass die Laserenergie oberflächennah absorbiert wird und demnach die Energiedichte relativ groß ist. Der sich aufbauende Temperaturgradient ist damit deutlich größer als im Falle

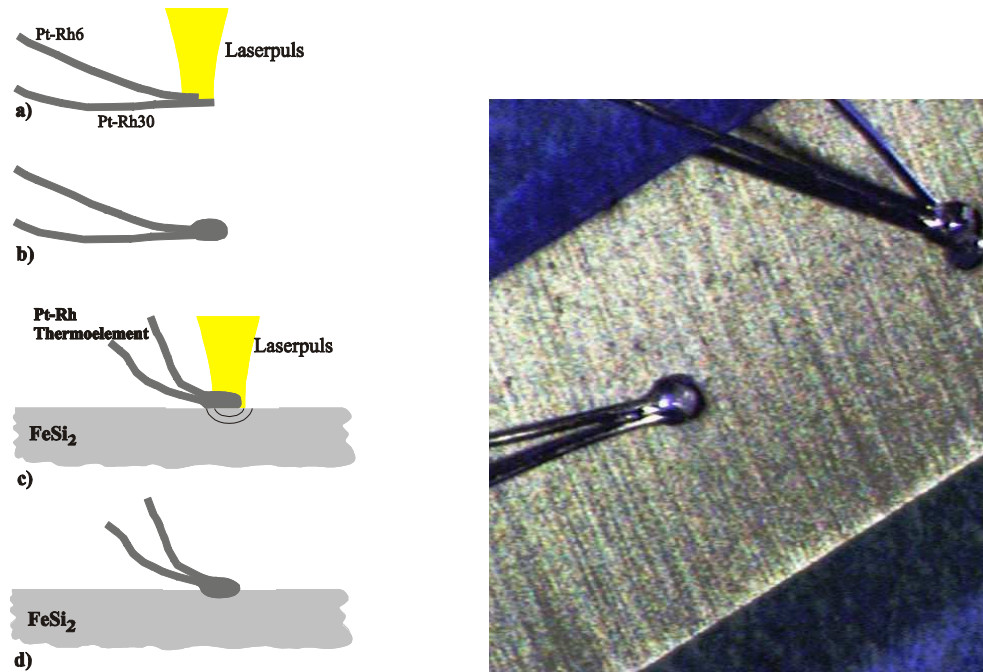


Abb. 4.6: Kontaktierung von FeSi₂ einem PtRh-Thermoelement Typ B

von Silizium. Die thermischen Spannungen sind im Bereich des Schweißpunktes sehr hoch, was zu Rissbildung und gegebenenfalls zum Ausbrechen des Kontaktes aus dem relativ spröden FeSi₂-Material führen kann. Neben der oben erwähnten Pulsformung wurde daher zudem eine Schweißtechnik angewandt wie sie in Abb. 4.6 schematisch dargestellt ist.

Zunächst wird das Thermoelement aus den beiden Thermoelementdrähten geschweißt. Es erwies sich dabei als günstig für die thermische Stabilität, wenn die äußerste Spitze der Schweißperle des Thermoelementes, welche mit dem FeSi₂ verschweißt wird, einen höheren Anteil an Rh aufweist. Daher wird eine Schweißperle mit einem Überschuss an dem Rh-reicheren Thermoelementdraht gefertigt. Die Schweißperle wird dann mit dem FeSi₂ mit einem einzigen Laserpuls verschweißt. Dabei wurde der Laserfokus hauptsächlich auf das Thermoelement gerichtet und nur zum geringen Teil auf das Halbleitersubstrat. Die Schweißperle des Thermoelementes und ein geringer Teil des FeSi₂ schmelzen dabei kurzzeitig auf und reagieren miteinander. Die so hergestellten Kontakte wiesen eine gute mechanische Stabilität auf.

4.1.2.3 Kontaktierung von Siliziumkarbid

SiC ist aufgrund seiner großen Bandlücke nahezu transparent für die verwendete Laserstrahlung und besitzt einen relativ hohen Schmelzpunkt von etwa 2830 °C. Die sehr feste Bindung zwischen Silizium und Kohlenstoff führt zudem dazu, dass SiC relativ reaktionsträge ist. Es ist daher schwierig, eine geeignete Methode zur Kontaktierung von SiC mit einem Nd:YAG Laser zu finden.

Es wurde eine Durchstrahlungsmethode angewendet, bei der ein unter der SiC-Probe platzierter dünner Draht von der durch den Halbleiter durchgelassenen Laserstrahlung aufgeschmolzen wurde. Das SiC reagiert mit dem geschmolzenen Metall, so dass eine feste Verbindung entsteht.

Ein 50 µm dicker Chromel- ($\text{Ni}_{90}\text{Cr}_{10}$) oder Alumel- ($\text{Ni}_{95}(\text{MnAlSi})_5$) Draht wurde wie in Bild 4.10 schematisch dargestellt unter die zu kontaktierende Probe gelegt. Das SiC wurde leicht auf den Draht aufgedrückt um einen guten thermischen Kontakt zwischen dem Metall und dem Halbleiter zu erzielen. Mit einer Reihe von Laserpulsen mit einer Pulsfrequenz von 1 bis 3 Hz wurde der Draht an das SiC geschweißt wobei der Laserstrahl entlang des Drahtes über die Probe geführt wurde. Da das SiC auch im optisch sichtbaren Wellenlängenbereich transparent ist, konnte die Lage des Drahtes relativ zum Laserfokus ständig kontrolliert werden.

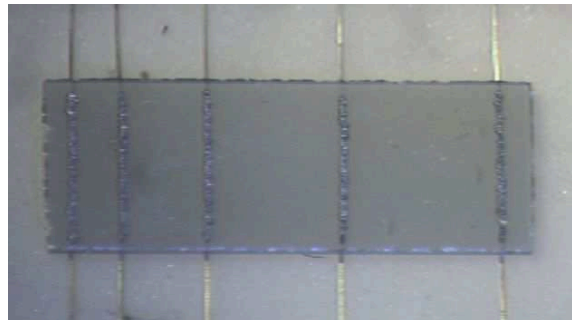
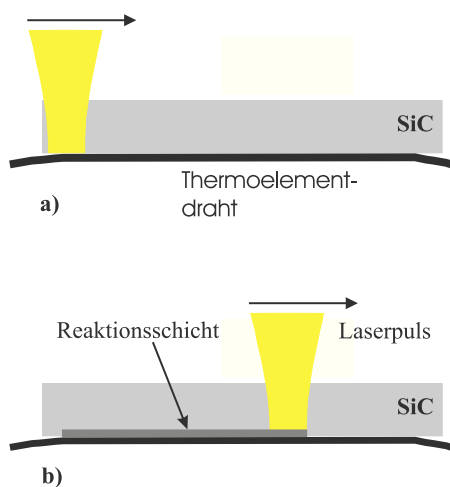


Abb. 4.7: Links: Schematische Darstellung der Kontaktierung von SiC mit einer Folge von Laserpulsen. Rechts: SiC Probe (2 x 7 mm) mit lasergeschweißten NiCr-Drähten

Dadurch ließ sich eine Kontaktlinie herstellen, die eine ausreichende mechanische Stabilität aufwies. Ausreichende mechanische Stabilität bedeutet hier, dass eine Schädigung des Kontaktes durch nachfolgende Prozessschritte ausgeschlossen werden kann. Der Kontakt muss einer Zugbelastung von einigen Gramm standhalten. Überprüft wurde die mechanische Stabilität durch leichtes Ziehen an dem Thermoelementdraht.

4.2 Elektrische Messverfahren

Die Entwicklung Ohmscher Kontakte für Halbleiterbauelemente ist von herausragender Bedeutung für die Qualität und Zuverlässigkeit mikroelektronischer Schaltkreise. Es ist daher erforderlich, diese Metall-Halbleiter Kontakte zu testen und zu analysieren. Die elektrischen Eigenschaften dieser Kontakte werden im Allgemeinen durch den spezifischen Kontaktwiderstand ρ_K und den Kontaktwiderstand R_K beschrieben.

Durch die fortschreitende Komplexität und Miniaturisierung elektronischer Bauelemente hat sich die Größe der Kontaktflächen immer weiter vermindert. Die sich daraus ergebenden Probleme, wie beispielsweise ein erhöhter elektrischer Widerstand der Kontakte, haben zur Verwendung neuer Materialien und neuer Herstellungsverfahren geführt. Als Folge dessen haben sich die Anforderungen an die Teststrukturen im Laufe der Jahre verändert, so dass eine Vielzahl verschiedener Verfahren zur Charakterisierung der Metall-Halbleiter-Kontakte entwickelt wurden.

4.2.1 Widerstandsmessung

Anhand einer Widerstandsmessung über zwei Kontakte kann der Kontaktwiderstand R_K bei bekannter spezifischer Leitfähigkeit des Halbleitermaterials abgeschätzt werden. Diese Methode wurde zur Untersuchung der Folien und Stiftkontakte auf Silizium angewendet. Der spezifische Widerstand des Siliziums war aus den Herstellerangaben bekannt oder konnte durch unabhängige Messung mittels Vierspitzenmethode (Van der Pauw-Methode) bestimmt werden. Da die genaue Kontaktfläche zwischen dem Kontaktierungsmetall und dem Halbleiter jedoch nur ungenügend genau bekannt ist, kann der spezifische Kontaktwiderstand daraus nicht genau ermittelt werden. Diese Methode reicht jedoch aus, um relative Änderungen des Kontaktwiderstandes während langzeit-

lichen Temperns zu erfassen, wenn gleichzeitig unabhängig die Änderung der spezifischen Leitfähigkeit des Halbleitermaterials bestimmt wird.

Um den Einfluss der Widerstände durch die Zuleitungsdrähte zu reduzieren wurde jeweils ein Leitungspaar, z.B. in Gestalt eines Thermoelementes, an einem zu untersuchenden Kontakt angeschweißt (vgl. Abb. 4.4) Jeweils ein Draht dient als Stromzuführung und der andere zur Potentialmessung. Der Widerstand der Zuleitungsdrähte wird bei dieser Konfiguration eliminiert. Der gemessene Widerstand setzt sich aus dem Widerstand des Halbleiters und dem Kontaktwiderstand zwischen Halbleiter und Kontaktierungsmetall sowie dem Kontaktwiderstand zwischen dem Kontaktierungsmetall und der Verbindungsstelle des Leitungspaares zusammen. Letzterer ist jedoch vernachlässigbar gering.

4.2.2 Kontaktwiderstandsmessung mittels Vierpunktmethode

4.2.2.1 Messprinzip

Ein System zur Bestimmung des Kontaktwiderstandes, welches mittels Laserschweißen zuverlässig auf Si und FeSi_2 hergestellt werden konnte, beruht auf einer Vier-Punkt-Methode nach Terry und Wilson [81]. Ein erweitertes und genaueres Modell dieser Methode findet man in [152] und [153]. Dazu werden vier Kontakte mit Durchmesser a , wie in Abb. 4.8 skizziert, in äquidistantem Abstand L auf einer Probe der Dicke d hergestellt. Um die Kontaktdimensionen gering zu halten und um eine ausreichende Gleichartigkeit der Kontaktgeometrie zu gewährleisten, wurde hierzu bei der Kontaktierung von Silizium statt großflächiger Wolframfolien ein Wolframdraht mit einem Durchmesser von 0,05 mm verwendet.

Fließt nun ein Strom I_{23} über Kontakt 2 und Kontakt 3, so erzeugt dieser einen Spannungsabfall U_{23} zwischen diesen beiden Kontakten. Der Gesamtwiderstand setzt sich zusammen aus dem Widerstand des Halbleiters (R_{HL}), dem Kontaktwiderstand (R_K) der beiden Metall-Halbleiterkontakte und dem Widerstand der Zuleitung (R_{Draht}):

$$R_G = R_{Draht} + R_{HL} + 2R_K \quad (4.1)$$

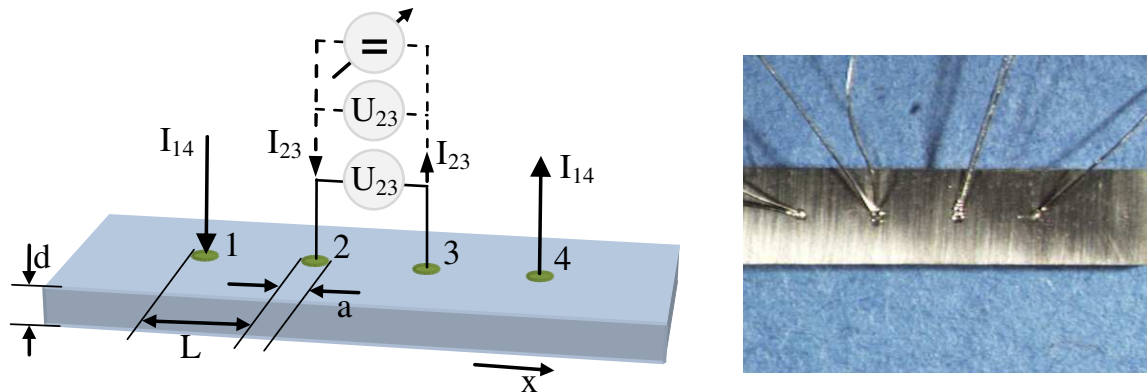


Abb. 4.8: Vier-Punkt-Anordnung zur Messung des Kontaktwiderstandes .

Links: Schematische Darstellung; Rechts: Foto einer FeSi₂ Probe nach der Kontaktierung

Den Kontaktwiderstand bestimmt man nun durch zwei Leitfähigkeitsmessungen. Es werden der Widerstand $R_{14/23} = U_{23}/I_{14}$ durch Stromeinspeisung über die Kontakte 1 und 4 und Messung der Spannung zwischen den Kontakten 2 und 3 sowie $R_{23} = U_{23}/I_{23}$ entsprechend durch Stromeinspeisung über die Kontakte 2 und 3 und Messung der Spannung zwischen Kontakte 2 und 3 bestimmt. Der Kontaktwiderstand lässt sich damit wie nachfolgend beschrieben berechnen.

Für den Fall, dass die Probendicke d viel kleiner als der Abstand zweier benachbarter Kontakte ist ($d \ll L$) (keine Tiefenabhängigkeit der Stromdichte im Halbleiter) und außerdem $a \ll L$ (beispielsweise keine Beeinflussung des Potentials durch die Kontakte 2 und 3) können die Kontakte als voneinander unabhängig betrachtet werden. Man kann daher zur Lösung des Feldproblems von einer Superposition zylinderförmiger Äquipotentiallinien in der Halbleiterschicht ausgehen [153]. Der Kontakt selbst befindet sich im Zentrum kreisförmiger Äquipotentiallinien. Die Stromdichte bei Stromeinspeisung über die Kontakte 2 und 3 entlang der Verbindungslinie zwischen Kontakt 2 und 3 ist gegeben durch:

$$j(x) = \frac{I}{2\pi x d} + \frac{I}{2\pi (L - x) d} \quad (4.2)$$

Mit $j(x) = E \sigma$ kann die Feldstärke $E(x)$ am Ort x berechnet werden:

$$E(x) = \frac{I}{2\pi x d \sigma} + \frac{I}{2\pi (L-x) d \sigma} \quad (4.3)$$

Durch Integration von $E(x)$ zwischen den Grenzen $a/2$ und $L-a/2$ erhält man für die Spannung U_{23} zwischen den Kontakten 2 und 3:

$$U_{23} = \int_{a/2}^{L-a/2} E(x) dx = \frac{I_{23}}{\pi d \sigma} \ln \left(\frac{L-a/2}{a/2} \right) \quad (4.4)$$

Für den Widerstand R_{HL} des Halbleitermaterials zwischen den beiden Kontakten erhält man somit:

$$R_{HL} = \frac{U_{23}}{I_{23}} = \frac{1}{\pi d \sigma} \ln \left(\frac{L-a/2}{a/2} \right) \quad (4.5)$$

und für den Gesamtwiderstand R_G gilt somit:

$$R_G = R_{\text{Draht}} + 2R_K + \frac{1}{\pi d \sigma} \ln \left(\frac{L-a/2}{a/2} \right) \quad (4.6)$$

Die Leitfähigkeit σ des Halbleiters bestimmt man durch die Messung der Spannung U_{23} zwischen den Kontakten 2 und 3 bei Stromeinspeisung durch die Kontakte 1 und 4. Durch Integration von $E(x)$ zwischen den Grenzen L und $2L$ erhält man für die Spannung U_{23} zwischen den Kontakten 2 und 3:

$$U_{23} = \int_L^{2L} E(x) dx = \frac{I_{14}}{\pi d \sigma} \ln 2 \quad (4.7)$$

und damit

$$\pi d \sigma = \frac{\ln 2}{R_{14/23}} \quad (4.8)$$

wobei

$$R_{14/23} = \frac{U_{23}}{I_{14}} \quad (4.9)$$

Gleichung 4.8 ist aus der Literatur bekannt und beschreibt die Leitfähigkeitsmessung mit Hilfe der 4-Spitzen-Methode an einer dünnen Scheibe ($L \gg d$, mit Spitzenabstand L und Scheibendicke d). Diese Formel gilt nahezu korrekturfrei für $d/L \leq 0,4$ [154].

Für den Kontaktwiderstand ergibt sich aus Gleichung 4.6 und 4.8:

$$R_K = \frac{1}{2} \left[R_{23} - R_{\text{Draht}} - R_{14/23} \frac{\ln\left(\left(L - \frac{a}{2}\right)/\left(\frac{a}{2}\right)\right)}{\ln 2} \right] \quad (4.10)$$

und für den spezifischen Kontaktwiderstand:

$$\rho_K = R_K \cdot A \quad (4.11)$$

wobei der Kontaktwiderstand R_K mit der Kontaktfläche A multipliziert wurde.

Der Widerstand R_{Draht} der Zuleitung wurde dadurch minimiert, dass unmittelbar hinter jedem Kontakt zwei Zuleitungsdrähte (Thermoelement) angebracht wurden, so dass eine Vierpunkt-Messung über jeweils 2 Kontakte erfolgen konnte. Der Drahtwiderstand ist dadurch vernachlässigbar gering.

4.2.2.2 Fehlerbetrachtung

Das beschriebene Messprinzip beruht auf einer Strom-Spannungsmessung, wobei der eingespeiste Strom einerseits so groß gewählt werden muss, dass ein Spannungsabfall ohne großen Messfehler gemessen werden kann, andererseits sollte der Strom so klein gewählt werden, dass keine merkliche Erwärmung der Probe bewirkt wird.

Der größte Messfehler bei der Berechnung des spezifischen Kontaktwiderstandes besteht in der Bestimmung der Kontaktfläche, die entweder nur relativ grob abgeschätzt oder durch die Vermessung von Rasterelektronenmikroskopbildern von Querschliffen eines Kontaktes mit einiger Unsicherheit bestimmt werden kann. Bei sehr grober Abschätzung der Kontaktfläche ergibt sich ein Fehler von bis zu einer Größenordnung. Weitere Fehlerquellen bei der Spannungsmessung oder der Bestimmung des Kontaktabstandes sind dagegen vernachlässigbar gering.

4.2.3 Kontaktwiderstandsmessung nach der TLM-Methode

Ein weiteres System zur Bestimmung des Kontaktwiderstandes, welches mittels Laserschweißen auf SiC hergestellt wurde, ist eine 3-Punkt Anordnung, die international unter dem Namen „Transfer Length Method“ oder auch „Transmission Line Method“ (TLM) bekannt ist und auf einer Arbeit von W. Shockley beruht [155]. Dieses Modell ist seitdem häufig verwendet und erweitert worden. Genauere Modelle berücksichtigen beispielsweise die endliche Dicke der Halbleiterschicht [156] oder einen von der Halbleiterschicht verschiedenen Widerstand direkt unter dem Kontakt durch Sinter- oder Legierungseffekten [157], [158].

Bei der TLM-Methode wird der Gesamtwiderstand R_G zwischen je zwei von mehreren linienförmigen Kontakten gemessen, die in unterschiedlichen Abstand auf einem Halbleiterstreifen aufgebracht werden. Aus der Kombination der jeweils gemessenen Gesamtwiderstände lassen sich der Kontaktwiderstand R_K und der Schichtwiderstand der Halbleiterschicht R_{SK} bestimmen. In Abb. 4.9 ist die verwendete TLM-Messstruktur dargestellt. Dabei sind B die Breite der Halbleiterschicht, W die Breite der aufgetragenen Kontakte, δ die Differenz aus W und B und a die Kontaktlänge. Eine einfache Ausführung der TLM-Struktur besteht aus mindestens drei Metallstreifen in verschiedenem

Abstand ($L_1 \neq L_2$) auf einer Halbleiterschicht. Für den Widerstand zwischen 2 Kontakten gilt:

$$R = R_{HL} + 2R_K \quad (4.12)$$

mit R_{HL} = Widerstand des Halbleitermaterials, R_K = Kontaktwiderstand.

Der Halbleiterwiderstand ist gegeben durch:

$$R_{HL} = \frac{\rho_{HL} L}{d \cdot B} \quad (4.13)$$

wobei L der Kontaktabstand, B die Breite der Halbleiterschicht und d die Halbleiterschichtdicke sind. Unter Verwendung des Schichtwiderstandes $R_{SH} = \rho_{HL}/d$ erhält man für den Gesamtwiderstand zwischen zwei Kontakten:

$$R = R_{SH} \left(\frac{L}{B} \right) + 2R_K \quad (4.14)$$

Unter der Annahme, dass alle drei Kontakte gleich sind gilt für den Gesamtwiderstand R_1 und R_2 , der jeweils zwischen zwei Kontaktpaaren gemessen wird:

$$R_1 = R_{SH} \left(\frac{L_1}{W} \right) + 2R_K \quad (4.15)$$

$$R_2 = R_{SH} \left(\frac{L_2}{W} \right) + 2R_K \quad (4.16)$$

Dabei wurde angenommen, dass die Kontaktbreite W nahezu gleich der Breite B der Halbleiterschicht ist ($\delta \rightarrow 0$) und damit parasitäre Kontaktwiderstände („current crowding effect“) ausgeschlossen werden können.

Der Kontaktwiderstand R_K ergibt sich dann zu:

$$R_K = \frac{(R_2 L_1 - R_1 L_2)}{2(L_1 - L_2)} \quad (4.17)$$

Ein Nachteil dieser Methode ist, dass der Kontaktwiderstand im Allgemeinen sehr viel kleiner als der Widerstand der Halbleiterschicht ist ($2R_K \ll R_{HL}(L_1/W)$). In diesem Fall ist R_K stark von experimentell bedingten Fehlern bei der Bestimmung von R_1 , R_2 , L_1 sowie L_2 abhängig.

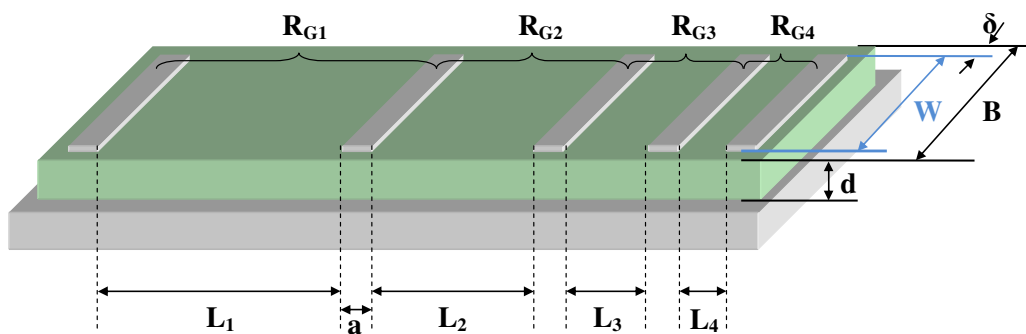


Abb. 4.9: Messstruktur zur Bestimmung des Kontaktwiderstandes nach der TLM-Methode

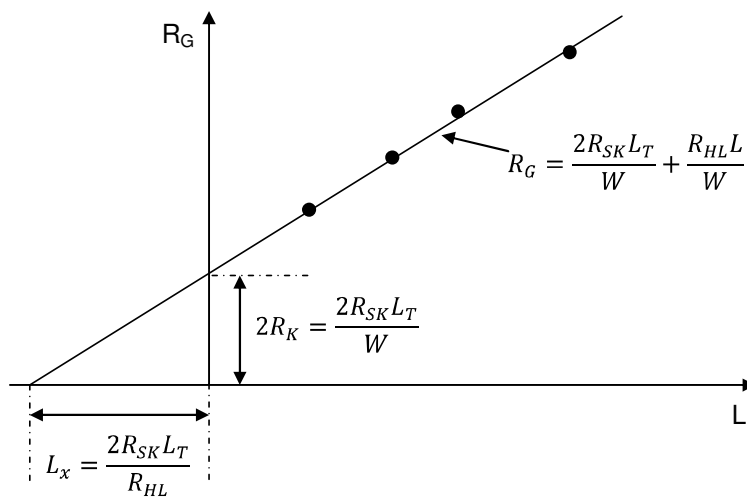


Abb. 4.10: Auswertung bei der TLM-Methode

Ein genaueres Ergebnis erhält man, wenn man den Gesamtwiderstand $R_G = R_{SH}(L/W) + 2R_K$ zwischen einer Reihe von Kontaktpaaren der Breite W in Abhängigkeit vom Kontaktabstand L bestimmt und das Ergebnis, wie in Abb. 4.10 skizziert, graphisch darstellt. Der Kontaktwiderstand kann dann aus der linearen Extrapolation der experimentellen Daten nach $L = 0$ ermittelt werden. Aus der Steigung der Geraden kann der Halbleiterschichtwiderstand R_{SH} extrahiert werden.

Reeves et al [157] haben gezeigt, dass für den Fall eines Legierungskontaktes folgender Zusammenhang gilt:

$$R_K = \frac{R_{SK} L_T}{W} \coth(a/L_T) \quad (4.18)$$

wobei R_{SK} den Widerstand der Legierungsschicht direkt unterhalb des Kontaktes darstellt und unter Umständen vom Schichtwiderstand des Halbleiters R_{SH} verschieden ist. L_T wird als Transferlänge bezeichnet und beschreibt die notwendige Kontaktlänge für den Stromfluss in oder aus dem Metall-Halbleiterkontakt:

$$L_T = \sqrt{\frac{\rho_K}{R_{SK}}} \quad (4.19)$$

wobei ρ_K der spezifische Kontaktwiderstand ist. Für $a \gg L_T$ erhält man für den Gesamtwiderstand:

$$R_G = \frac{2R_{SK} L_T}{W} + \frac{R_{SH} L}{W} \quad (4.20)$$

Im Falle eines unlegierten Kontaktes ($R_{SK} = R_{SH}$) erhält man dann mit Gleichung 4.18 und 4.19 den spezifischen Kontaktwiderstand zu:

$$\rho_K = \frac{R_K^2}{R_{SH}} W^2 \quad (4.21)$$

Für den Grenzfall eines „kurzen“ Kontaktes, $a \ll L_T$, kann der Kontaktwiderstand unter Verwendung von Gleichung 4.19 näherungsweise bestimmt werden zu:

$$R_K = \frac{R_{SK} L_T}{W} \left(\frac{L_T}{a} + \frac{a}{3 L_T} + \dots \right) \approx \frac{\rho_K}{W a} + \frac{1}{3} R_{SK} \frac{a}{W} \quad (4.22)$$

Wobei hier die Näherung $\coth x = \frac{1}{x} + \frac{x}{3} + \frac{x^3}{45} + \dots$ (für $x \ll 1$) verwendet wurde.

Für den spezifischen Kontaktwiderstand ergibt sich damit:

$$\rho_K \approx R_K W a - \frac{1}{3} R_{SK} a^2 \quad (4.23)$$

Bei Verwendung der TLM-Struktur besteht strenggenommen die Notwendigkeit einer Stromlinienbegrenzung in der halbleitenden Schicht. Die Schicht ist beispielsweise als Mesastruktur zu ätzen oder durch entsprechend hoch dotierte Gebiete auf dem Halbleiter herzustellen. Beides ist in der SiC-Technologie nur mit hohem Aufwand zu realisieren. Die auf den SiC-Proben hergestellten Messstrukturen können daher nur eine Abschätzung des spezifischen Kontaktwiderstandes liefern.

Nimmt man jedoch an, dass sich der Halbleiterwiderstand linear mit dem Abstand zwischen 2 Kontakten ändert, dann kann durch Extrapolation nach $R_{HL}=0$ der Kontaktwiderstand bestimmt werden. Dies erlaubt die Bewertung einer Änderung des Kontaktwiderstandes, beispielsweise durch die Entstehung einer Silizidschicht während einer Hochtemperaturlagerung. Für einen direkten Vergleich, z.B. mit in der Literatur angegebenen Werten, ist dagegen eine genauere Bestimmung des spezifischen Kontaktwiderstandes notwendig.

4.3 Alterungstests

4.3.1 Thermische Dauerbelastung

Zur Überprüfung der Langzeitstabilität der Kontakte wurden Proben über einen langen Zeitraum bei Temperaturen an der oberen Grenze beziehungsweise oberhalb des Einsatztemperaturbereichs ausgelagert. Es wurden damit Alterungserscheinungen, wie beispielsweise die Reaktion des Kontaktmaterials mit dem Halbleiter, die Diffusion des Kontaktmaterials und die daraus resultierenden Änderungen der Kontakt- bzw. Sensoreigenschaften sowie die Reaktion des Kontaktmaterials mit der Ofenatmosphäre (O_2 , N_2) untersucht. Die größte Anzahl der Proben wurde in einem Muffelofen an Luft getempert, was den Einsatzbedingungen am nächsten kommt. Einige Proben wurden unter Vakuumbedingungen ($\sim 10^{-5}$ mbar) in einem Rohrofen getempert, um Reaktionen mit der Atmosphäre ausschließen zu können, jedoch gleichzeitig andere Alterungserscheinungen bei erhöhten Temperaturen untersuchen zu können. In regelmäßigen Abständen wurden die elektrischen Eigenschaften der Metall-Halbleiterkontakte überprüft, um Änderungen während des Temperns frühzeitig zu erkennen. Die Öfen wurden auch benutzt um die Temperaturabhängigkeit des spezifischen Halbleiterwiderstandes und des spezifischen Kontaktwiderstandes zu messen.

4.3.2 Thermische Wechselbelastung

Neben der langzeitlichen Stabilität der Kontakte ist die thermozyklische Belastbarkeit der Kontaktsysteme von besonderer Bedeutung. Die thermomechanische Belastung des Kontaktsystems aufgrund der unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten des Halbleiters und der Kontaktierungsmetalle kann, durch die unter Umständen raschen Temperaturänderungen beim Einsatz der Sensoren, sehr groß werden und zu Rissbildung bzw. Rissfortschritt und schließlich zur Zerstörung des Kontaktes führen.

Bei der Herstellung der Kontaktsysteme mittels Laserschweißen können durch die auftretenden thermischen Spannungen im Bereich des Schweißpunktes Mikrorisse entstehen. Man muss daher von einer gewissen Vorschädigung des Kontaktbereiches ausgehen. Durch die thermozyklischen Belastungen, welchen die Sensoren beim Einsatz ausgesetzt sind, kann es daher zu einer fortschreitenden Schädigung kommen.

Es ist nicht möglich, ein genaues Schädigungsmodell zu erstellen. Es ist daher sinnvoll, die thermozyklische Belastung an die gegebenen Einsatzbedingungen anzupassen. Je nach Sensorsystem (DSC, Flugturbine, u.a.) sollten die Kontakte weit mehr als 1000 thermische Zyklen ohne merkliche Schädigung überstehen. Um die Messzeiten zu verkürzen, wurden Zyklen mit relativ hohen Änderungsraten der Temperatur durchfahren. Die thermozyklische Belastung war daher in Einzelfällen deutlich höher als bei den geforderten Einsatzbedingungen und stellt daher einen Maximalwert dar, der im Anwendungsfall nicht überschritten wird.

In Abbildung 4.11 ist schematisch der Versuchsaufbau zur Thermozyklisierung der Kontaktsysteme dargestellt. Das Herzstück bildet ein Rohrofen mit Widerstandsheizleitern. Die Proben sind an einem rechnergesteuerten Positioniersystem angebracht und können nach oben in die Heizkammer gefahren werden, wo sie durch Strahlung und Konvektion aufgeheizt werden. Die Verweilzeit im Ofen und die Geschwindigkeit der Zugstange und somit die Aufheiz- und Abkühlraten können vorgegeben werden.

Für Thermowechselversuche oberhalb Raumtemperatur werden die Proben mit einem Ventilator gekühlt. Indem die Proben in eine mit flüssigem Stickstoff gefüllte Kanne gefahren werden, kann der Temperaturbereich nach unten bis -196 °C erweitert werden. Die Probentemperatur wurde entweder direkt an die Probe geschweißte Thermoelemente oder durch ein externes Thermoelement in unmittelbarem Kontakt zur Probe ermittelt. Gleichzeitig wurde der Widerstand zwischen einem Kontaktpaar gemessen, wodurch Änderungen der elektrischen Eigenschaften der Kontakte und des Halbleitermaterials überwacht werden können.

Da der Ofen nach unten hin offen war und oben im Bereich der Zugstange nicht vollkommen abgedichtet werden konnte, kann eine Beeinflussung der Proben durch Luftströme aufgrund des Kamineffekts nicht ausgeschlossen werden. Dies war insbesondere im unteren Bereich des Ofens in Schwankungen des gemessenen Widerstandes spürbar. Turbulente Strömungen um die Probe können zu lokalen Temperaturunterschieden und damit zu Thermospannungen zwischen den Kontakten führen, die einer Gleichstrommessung des Widerstandes überlagern.

Bei der Untersuchung der thermomechanischen Eigenschaften von Kontakten auf FeSi_2 wurde neben der beschriebenen Vorrichtung zur thermischen Zyklisierung auch ein thermischer Schocktest durchgeführt. Da FeSi_2 bis zu hohen Temperaturen von mehr als

800 °C einsetzbar ist, könnte dieses Material zur Realisierung eines Wärmeflussensors in Flugturbinen verwendet werden. Dort können im Gegensatz zur Anwendung in der DSC-Analyse sehr schnelle Temperaturänderungen auftreten. Die Prüfprobe wurde mittels einer Bunsenbrennerflamme innerhalb weniger Sekunden von Raumtemperatur auf etwa 800 °C aufgeheizt und anschließend mit einem Ventilator gekühlt. Dieser Vorgang wurde mehr als 100 Mal wiederholt.

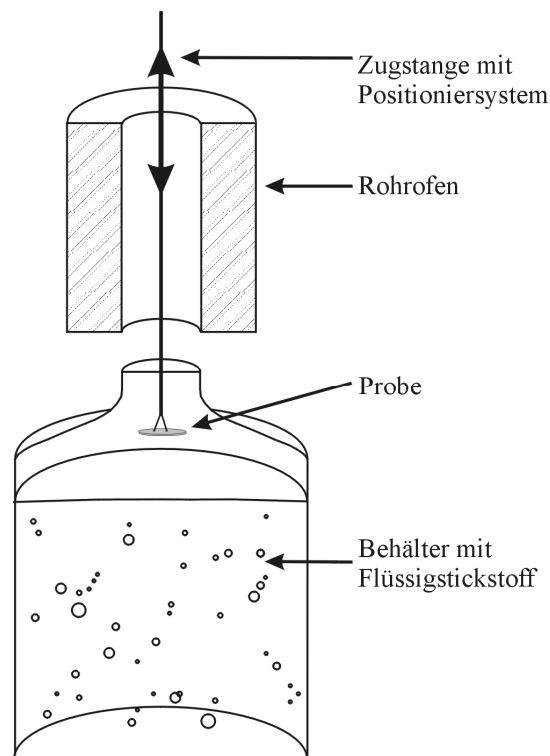


Abb. 4.11: Schematische Darstellung der Testvorrichtung für thermozyklische Wechselbelastung im Temperaturbereich von etwa –200 bis 800 °C.

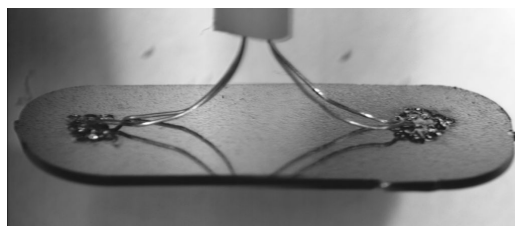


Abb. 4.12: Si-Prüfprobe mit lasergeschweißten Wolframkontakten und Thermoelementen. Probengeometrie etwa 12 x 5 mm.

4.4 Rasterelektronenmikroskopie und EDX-Analyse

Für die mikrostrukturelle Untersuchung wurden Querschliffe von den Kontakten hergestellt. Die Proben wurden zunächst leitend eingebettet und mit Schleifpapier bis zu 2400er Körnung nass geschliffen, bis der interessierende Kontaktbereich gut zu erkennen war. Anschließend wurde die Oberfläche mit Diamantsuspension mit einer Körnung von 1 bis 3 μm poliert. Teilweise wurden die Kontakte vor dem Einbetten mit einem Epoxidharz überzogen, um ein Ausbrechen während des Schleifens zu verhindern. Eine Gold- oder Graphitbedampfung zur Vermeidung elektrostatischer Aufladungen war nicht erforderlich.

Zur mikrostrukturellen Untersuchung wurde das Hochleistungsrasterelektronenmikroskop LEO 982 verwendet. Die Bilddarstellung erfolgt mittels Sekundär- oder Rückstreuelektronendetektor. Sekundärelektronen stammen aus oberflächennahen Bereichen (1 bis 10 nm) und sind daher zur Darstellung der Topographie geeignet. Rückstreuelektronenbilder zeichnen sich durch einen Kompositionskontrast aus. Wegen der Ordnungszahlabhängigkeit des Rückstreukoeffizienten lassen sich Rückschlüsse auf die Zusammensetzung der Proben ziehen. Ordnungszahlunterschiede $<0,1$ können in Bildhelligkeitsunterschiede umgesetzt werden. Dem Rückstreubild ist immer auch ein Oberflächenkontrast überlagert, der besonders an Materialtrennungen oder bei rauen Oberflächen zu Fehldeutungen hinsichtlich der Ordnungszahl führen kann.

Zur Elementverteilungsanalyse stand das energiedispersive Röntgenspektrometer ISIS 300 zur Verfügung. Dieses EDX-System ermöglicht die Untersuchung der Elementverteilungen in Form von Punkt-, Linien- und Flächenanalysen ab der Ordnungszahl 4 (Beryllium). Die Analyse beruht auf der Anregung charakteristischer Röntgenstrahlung durch einen Elektronenstrahl im untersuchten Material. Anhand des Gesetzes von Moseley, welches den Zusammenhang zwischen der Energie der Röntgenstrahlung und der Ordnungszahl Z des emittierenden Atoms beschreibt, kann auf die in der Probe enthaltenen Elemente geschlossen werden. Eine quantitative Elementanalyse ist nach Kalibrierung mit geeigneten Reinelementstandards möglich.

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Kontaktierung von Silizium

5.1.1 Mikrostruktur und Phasenausbildung

Im folgenden Abschnitt sind die Ergebnisse zu den mit REM und EDX durchgeführten Untersuchungen an einem lasergeschweißten Silizium-Wolfram-Kontakt dargestellt. Da keine grundsätzlichen Unterschiede zwischen einem Folien-Kontakt und einem Stiftkontakt in der Mikrostruktur und in der Phasenausbildung festgestellt wurden, werden hier nur die Ergebnisse eines Kontaktes gezeigt, der mit einer 50 μm dicken Wolfram-Folie hergestellt wurde.

Abbildung 5.1 zeigt Rückstreuelektronenaufnahmen einer Schnittebene durch einen Silizium-Wolfram-Kontakt senkrecht zur Siliziumwaferoberfläche. Das schwerere Element Wolfram wird dabei heller abgebildet. Die Aufnahmen zeigen verschiedene Bereiche des Kontaktes in unterschiedlicher Vergrößerung (zur Methodik siehe Abb. 4.2); den mittleren, oberflächlich unberührten Bereich der Folie mit angeschweißtem Thermoelement sowie den Randbereich in unmittelbarer Umgebung des Einwirkbereichs der Laserstrahlung mit relativ starker Durchmischung von Wolfram und Silizium. Da der Laserfokus auf den äußersten Randbereich der Folie bzw. hauptsächlich neben die Folie auf das Siliziumsubstrat gerichtet wurde und aufgrund des relativ niedrigeren Schmelzpunktes von Silizium ($T_S=1414\text{ }^\circ\text{C}$) und Wolframsilizid (WSi_2 : $T_S=2453\text{ }^\circ\text{C}$, W_5Si_3 : $T_S=2600\text{ }^\circ\text{C}$) gegenüber dem des Wolframs ($T_S=3410\text{ }^\circ\text{C}$) tritt ein Hinterschnitt des Aufschmelzbereiches im Silizium auf, d.h. in einem schmalen Bereich um das Einwirkungsgebiet des Lasers herum greift eine Si-W-Schmelze die Wolfram-Folie von der Unterseite her an.

In Abb. 5.1a ist der mittlere Bereich der Folie dargestellt. Man erkennt die hell dargestellte Wolframfolie und am linken Bildrand das angeschweißte Thermoelement. Zwischen der Wolframfolie und dem Thermoelement gibt es einen sehr scharfen Übergang mit einer äußerst schmalen Diffusionszone. Eine EDX-Linienanalyse über diesen Bereich zeigte einen nahezu direkten Übergang mit einer etwa 2 μm schmalen Diffusionszone. In dieser Diffusionszone konnte ein geringer, mit zunehmendem Abstand von der Grenzfläche abnehmender Anteil des Elementes Wolfram im Thermoelement nachgewiesen

werden. Dagegen war in der Wolframfolie keines der Elemente der Thermoelementlegierung nachweisbar. Der dunkle Bereich am rechten Bildrand von Abb. 5.1a ist Silizium, in dem eine hellere Struktur von gelöstem Wolfram sichtbar ist. Am Übergang zwischen Wolfram und Silizium erkennt man anhand der Kontrastunterschiede eine mehrlagige Schichtstruktur von Wolfram-Siliziden mit zwei oder drei verschiedenen Stöchiometrien. Verzweigte Dendriten, die ihrer Stöchiometrie entsprechend verschiedenen Siliziden zugeordnet werden können, ragen bis zu 5 μm tief in die rasch erstarrte Siliziumschmelze hinein (deutlich zu sehen in den hoch auflösenden Bildern 5.1e und 5.1f). Bei schwacher Keimbildung unterkühlt sich die Schmelze, bevor die Erstarrung einsetzt. Unter diesen Umständen wird dendritisches Wachstum und die Ausbildung zellartiger Strukturen begünstigt. Die Strukturgröße ist dabei von der Erstarrungsgeschwindigkeit abhängig, die beim Laserschweißen relativ hoch ist. Je höher die Erstarrungsgeschwindigkeit desto feiner werden in der Regel die Dendritenstrukturen.

Abb. 5.1b zeigt den Randbereich der Wolfram-Folie, der im direkten Wirkungsbereich der Laserstrahlung lag und so teilweise bis zur Schmelztemperatur des Wolframs erhitzt wurde. Ein Teil des geschmolzenen Siliziums ist auf der Oberseite der Wolframfolie erstarrt (in Abb. 5.1b links oben). Deutlich erkennbar ist dieser Bereich in Bild 5.1c, der den äußersten Bereich der Wolframfolie zeigt. Im Silizium sind komplex verzweigte Strukturen von gelöstem Wolfram und Wolframsilizid erkennbar.

Unterhalb der Folie, gut erkennbar in Bild 5.1b, hebt sich schwach eine hellere halb-kreisförmige Struktur im dunkel dargestellten Silizium ab, die vermutlich die Grenze des aufgeschmolzenen Bereiches wiedergibt. Man erkennt eine komplexe laterale Mikrostruktur bestehend aus fast reinen Silizium-Zellen umgeben von Wolfram-Siliziden. Das Auftreten solchen Zellwachstums wird häufig beim Anlegieren dünner Metallschichten auf Siliziumsubstraten mittels Laserstrahlung beobachtet und ist auf konstitutionelle Unterkühlung zurückzuführen [56]. Im grenzflächennahen Bereich ist keine eindeutige Struktur erkennbar. Da die Grenzfläche zum Schluss erstarrt, segregiert hier in der Schmelze angereichertes Wolfram. Die beiden hellen Streifen im rechten oberen Teil von Bild 5.1b stellen zwei Risse dar, die bei der Präparation des Querschliffes entstanden sind.

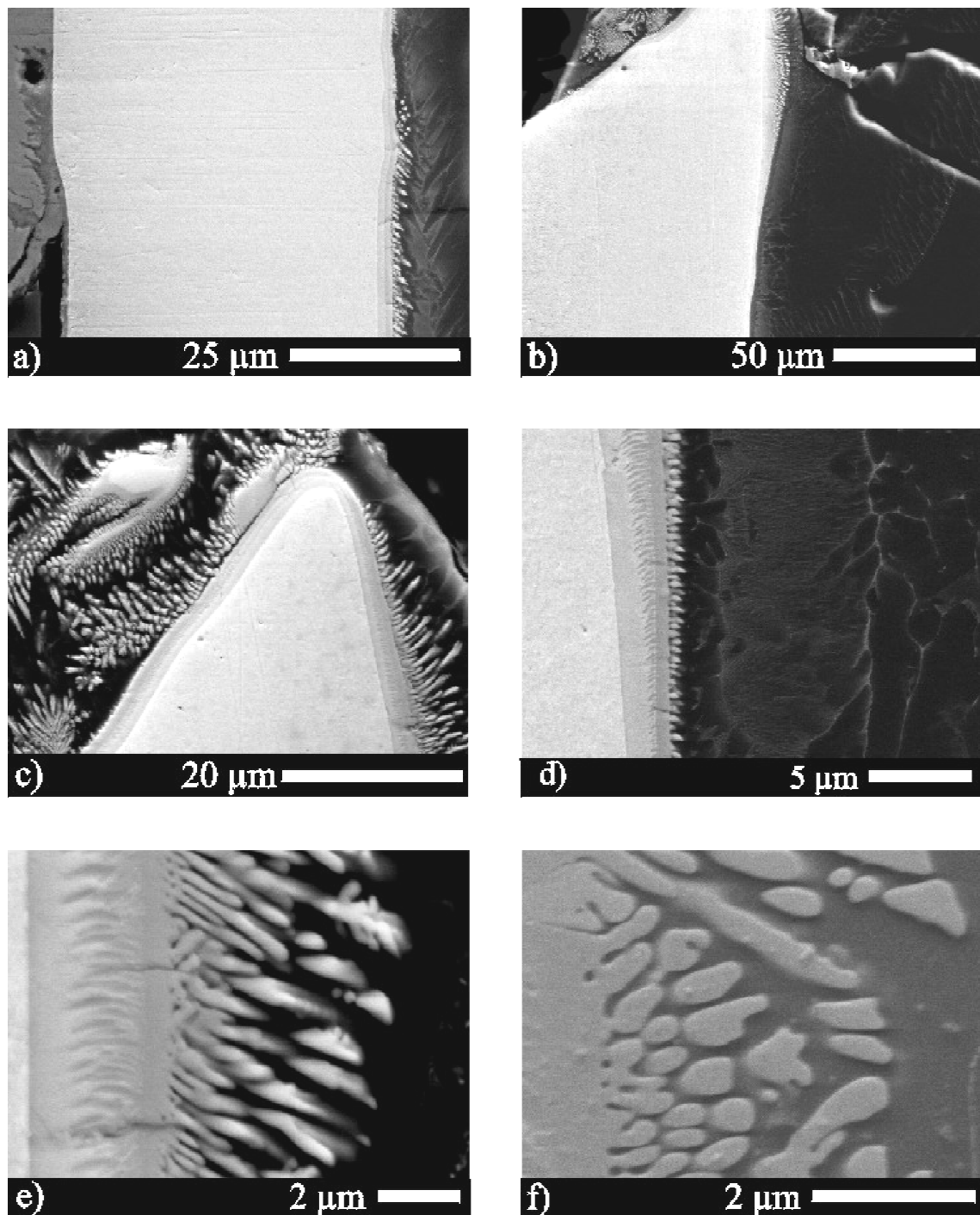


Abb. 5.1: Rückstreuelektronenbilder von Querschliffen eines lasergeschweißten Wolfram-Silizium-Kontaktes.

a) 50 μm Wolfram-Folie (hell) mit angeschweißtem Thermoelement Typ K (am linken Rand),
b) und c) Randbereich der W-Folie. Geschmolzener Bereich der Folie mit starker Durchmischung mit dem Silizium,
d), e) und f) zeigen den Reaktionsbereich zwischen Wolfram und Silizium unterhalb der Folie bei unterschiedlichen Vergrößerungen.

Am Übergang zwischen der Wolframfolie und der Siliziumoberfläche, insbesondere in der unmittelbaren Umgebung des Laserfokus, wo während des Laserpulses die höchste Temperatur erreicht wird, ist eine deutliche Dendritenstruktur zu sehen. In den Abbildungen 5.1c und 5.1d erkennt man deutlich zwei im Vergleich zum reinen Wolfram dunklere Streifen mit ausgeprägter Dendritenbildung. Mit zunehmendem Abstand vom Laserfokus und damit geringer werdender Temperatur der Schmelze nimmt die Neigung zur Dendritenbildung ab (Bild 5.1b unten). In diesem Bereich ist das Wolfram nicht bzw. nur im geringen Maße grenzflächennah geschmolzen.

Die Bilder 5.1d bis f zeigen den Übergang zwischen dem Wolfram und Silizium im weiter innen liegenden Bereich des Kontaktes mit verschiedenen Vergrößerungen. Vom linken Rand des Bildes 5.1d ausgehend erkennt man gut die unterschiedlich hellen Wolframsilizidstreifen. EDX-Linienanalysen und Punktanalysen wurden verwendet, um die unterschiedlichen Stöchiometrien zu ermitteln. Der hellste Bereich am linken Rand von Bild 5.1d stellt demnach reines Wolfram dar. Der daran anschließende etwas dunklere Streifen besteht im Wesentlichen aus dem metallreichen Silizid W_5Si_3 und der folgende noch dunklere Streifen konnte zu Wolframdisilizid (WSi_2) bestimmt werden.

Von der äußeren Silizidschicht ausgehend erstrecken sich dendritische Strukturen einige μm in das Silizium hinein. Eine dendritische Struktur bildet sich auch am Übergang zwischen den unterschiedlichen Wolframsilizidschichten aus. Im Silizium selbst ist wieder die feinere Struktur aus gelöstem Wolfram erkennbar.

Ein auffälliges Merkmal in den Bildern 5.1a – 5.1d ist, dass es zwischen der feineren Struktur im Silizium und den Enden der Dendritenarme einen Bereich gibt, in dem keine bzw. nur sehr wenig helle Wolfram-Strukturen nachgewiesen werden können.

Diese Mikroseigerung oder interdendritische Seigerung ist ein typisches Merkmal bei der Dendritenbildung. Die Dendritenzentren, die aus zuerst erstarrtem Material bestehen, sind mit der höher schmelzenden Komponente, dem Wolfram, angereichert. Die Bereiche zwischen den Dendritenarmen werden dagegen aus der niedrig schmelzenden Komponente gebildet, die zuletzt erstarrt. Der höhere Wolframanteil in den Dendritenarmen lässt diese etwas heller als das WSi_2 erscheinen (vgl. Abb. 5.1e).

Die Mikrostrukturuntersuchungen zeigen, dass das Laserschweißen zum Aufschmelzen des Siliziums und eines Teils der Wolfram-Folie mit starker struktureller Veränderung und Durchmischung führt. Das Silizium schmilzt durch die Einwirkung des Laserpulses

von der Oberfläche her auf. Die Schmelzfront breitet sich im Wesentlichen in die Tiefe aus, um dann in umgekehrter Richtung wieder zu erstarren. Durch den beim Laserschweißen eingebrachten großen Temperaturgradienten erreichen die Schmelz- bzw. Erstarrungsfront hohe Geschwindigkeiten.

Die Diffusion und Löslichkeit von Wolfram in Silizium sind sehr gering. Die beobachtete starke Durchmischung der Materialkomponenten ist daher auf Konvektionsströmungen zurückzuführen, die insbesondere bei fokussierter Laserstrahlung auftreten (Marangoni-Konvektion). Der Materialtransport kann dabei um ein Vielfaches schneller erfolgen als durch Diffusion allein. Konvektion kann daher einen wesentlichen Effekt bezüglich Grenzflächendotierung oder Dotierungssegregation sowie bei der Legierungsbildung haben und damit die elektrischen Eigenschaften der Metall-Halbleiterkontakte wesentlich beeinflussen.

Die beobachtete Zellstruktur und Dendritenbildung entsteht durch Seigerung und konstitutionelle Unterkühlung bei der Wiedererstarrung. Zusätzlich begünstigt wird dieser Effekt durch die deutlich unterschiedlichen Liquidustemperaturen von Silizium und Wolfram und der geringen Löslichkeit von Wolfram in Silizium. Durch die Reaktion von Silizium und Wolfram unter Bildung von Siliziden ist die Kontaktfläche frei von einer Oxidschicht und daher nahezu ideal.

5.1.2 Elektrische Eigenschaften

5.1.2.1 Kontaktwiderstand in Abhängigkeit von der Dotierung

Experimentelle Ergebnisse und Vergleich mit Literaturdaten

Die Messung des spezifischen Kontaktwiderstandes sowie des spezifischen Widerstandes des Halbleitermaterials erfolgt, wie im vorangegangenen Kapitel beschrieben, mit Hilfe einer Vier-Punkt-Methode. Abbildung 5.2 zeigt eine Anordnung bei Verwendung von Wolframdraht mit einem Durchmesser von 50 μm und angeschweißten Thermoelementen. Der Wolframdraht wurde mit einem einzelnen Laserpuls an das Silizium angeschweißt.

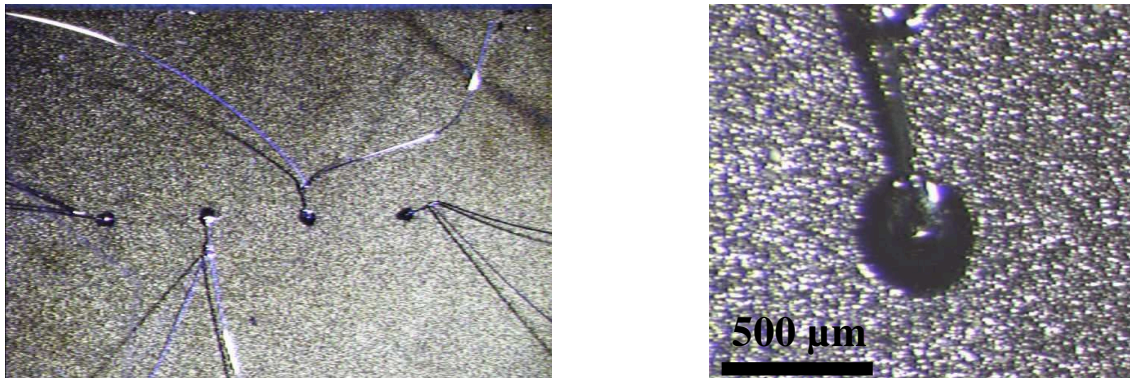


Abb. 5.2: Wolfram-Silizium Kontakte Wolframdraht (Drahtdurchmesser 50 µm). Konfiguration zur Kontaktwiderstandsmessung (links) und vergrößerte Aufnahme eines Laserschweißpunktes mit Wolfram-Draht und angeschweißtem Thermoelement.

Das verwendete n-leitende Silizium ist mit einer Dotierung im Bereich von $1,7 \cdot 10^{15}$ und $3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ relativ gering dotiert (vergleiche Tab. 5.1). Bei der Kontaktierung von Silizium mit einer solch geringen Dotierung dominiert der Leitungsprozess aufgrund der thermischen Emission und man erwartet nach Kapitel 2 (vgl. Abb. 2.4 und Abb. 2.5) für Wolframsilizid-Kontakte ($\text{WSi}_2\text{-Si}$) mit einer Barrierenhöhe Φ_{bn} von 0,65 eV einen relativ hohen spezifischen Kontaktwiderstand, der bei Raumtemperatur im Bereich von etwa $100 \text{ } \Omega\text{cm}^2$ liegen sollte. Zudem ist mit einer starken Abhängigkeit des Kontaktwiderstandes von der Temperatur zu rechnen.

Die bei Raumtemperatur gemessenen spezifischen Kontaktwiderstände sind, wie aus Abb. 5.3 ersichtlich, deutlich geringer als die theoretisch zu erwartenden Werte. Abbildung 5.3 zeigt einen Vergleich der experimentell ermittelten Werte mit dem theoretischen Verlauf des Kontaktwiderstandes in Abhängigkeit von der Dotierung. Die gemessenen Kontaktwiderstände liegen je nach Grunddotierung des Siliziums im Bereich zwischen $10^{-4} \text{ } \Omega\text{cm}^2$ und $0,1 \text{ } \Omega\text{cm}^2$ und damit mehrere Größenordnungen unterhalb der theoretisch zu erwartenden Werte.

Diese deutliche Diskrepanz kann nicht auf Messfehler zurückgeführt werden, jedoch gegebenenfalls von einer ungenauen Bestimmung der Kontaktfläche herrühren. Eine genaue Bestimmung der Kontaktfläche zwischen der lasergeschweißten Wolframdrahtspitze und dem Silizium war nicht unmittelbar möglich, so dass lediglich eine relativ grobe Abschätzung der Kontaktfläche erfolgen konnte. Zur Berechnung des spezifischen

Tab. 5.1: Eigenschaften des verwendeten Siliziums

Probe	ρ_{Si} (295 K) [Ωcm]	N_D [cm^{-3}]	$T_{\text{intrinsisch}}$ [K]	Bemerkung
1	0,02	$\sim 3 \times 10^{17}$	810	Temperaturverlauf des spezifischen Siliziumwiderstandes und spezifischen Kontaktwiderstandes siehe Abb. 5.4
2	0,2	$\sim 3 \times 10^{16}$	650	Temperaturverlauf des spezifischen Siliziumwiderstandes und spezifischen Kontaktwiderstandes siehe Abb. 5.5
3	1,2	$\sim 5 \times 10^{15}$	560	Temperaturverlauf des spezifischen Siliziumwiderstandes und spezifischen Kontaktwiderstandes siehe Abb. 5.6
4	3,75	$\sim 1,7 \times 10^{15}$	520	Temperaturverlauf des spezifischen Siliziumwiderstandes und spezifischen Kontaktwiderstandes siehe Abb. 5.7

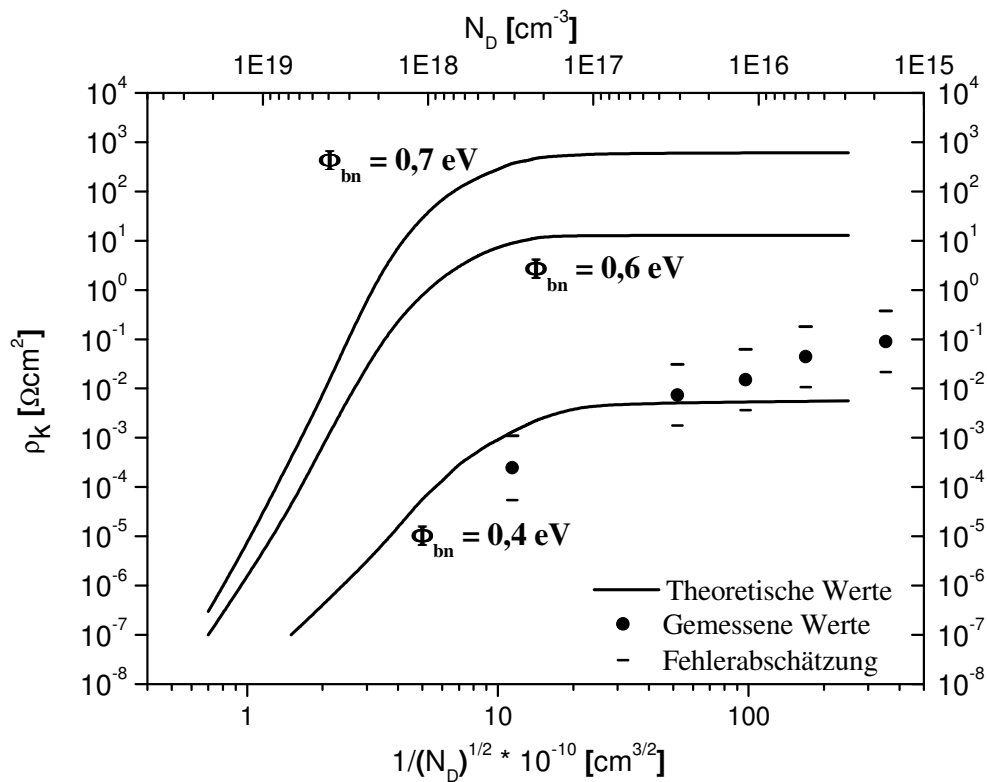


Abb. 5.3: Vergleich der gemessenen Kontaktwiderstände (bei Raumtemperatur) in Abhängigkeit von der Siliziumdotierung mit den theoretisch zu erwartenden Verläufen (nach [53], [51])

Kontaktwiderstandes wurde ein mittlerer Kontaktdurchmesser von 200 μm abgeschätzt. Bei den in Abbildung 5.3 eingezeichneten Fehlergrenzen wurde ein Kontaktdurchmesser von 100 μm beziehungsweise 400 μm zugrunde gelegt. Wie sich zeigt, sind die Fehlerbalken auch unter Berücksichtigung einer sehr groß angenommenen Unsicherheit weit kleiner als die Abweichung vom theoretisch erwartenden Wert für den spezifischen Kontaktwiderstand. Andere Fehlerquellen sind dagegen vernachlässigbar.

Eine fehlerhafte Abschätzung der wahren Kontaktfläche kann zusätzlich von der Vernachlässigung der Mikrostruktur der Metall-Halbleiter-Grenzfläche herrühren. Wie aus Abb. 5.1 ersichtlich ist, können die zahlreichen Dendritenarme zu einer deutlichen Vergrößerung der effektiven Kontaktfläche beitragen, was eine genaue Abschätzung der wahren Kontaktfläche zusätzlich erschwert. Eine Verzehnfachung der Fläche ist bei einer dendritischen Mikrostruktur durchaus vorstellbar, ohne weiteres auch noch mehr. Damit wäre eine Absenkung des Kontaktwiderstandes durchaus erklärbar. Die verbleibende Abhängigkeit des gemessenen Kontaktwiderstandes von der Dotierung der Siliziumwafer spricht aber sehr für eine zusätzliche Erhöhung der Dotierungskonzentration im unmittelbaren Kontaktbereich.

Eine Verringerung der Barrierenhöhe durch den Schottky-Effekt ist denkbar, erklärt aber nicht die beobachtete Temperaturabhängigkeit des spezifischen Kontaktwiderstandes. Nach Abb. 2.5 erwartet man für Kontakte auf gering dotiertem Silizium auch bei einer geringen Barrierenhöhe eine deutliche Temperaturabhängigkeit des spezifischen Kontaktwiderstandes. Dass die verwendete Abschätzung der Kontaktfläche in der richtigen Größenordnung liegt, wird durch die Betrachtung der Temperaturabhängigkeit des Kontaktwiderstandes erhärtet, auf die im folgenden Abschnitt im Detail eingegangen wird. Dort wird gezeigt, dass für alle Kontaktsysteme eine sehr geringe Abhängigkeit des spezifischen Kontaktwiderstandes von der Temperatur festgestellt wurde. Dies kann nur mit einem erheblichen Tunnelstromanteil erklärt werden, der erst bei höher dotiertem Silizium beobachtet wird. Zusätzlich kann durch die Bildung einer feinen dendritischen Struktur aus metallischem Wolframsilizid mit scharfen Spitzen, die in die Siliziumoberfläche hineinragen, der Tunneleffekt durch eine Zone erhöhter Feldstärke an der Dendritenspitze begünstigt werden und sich signifikant auf die elektrischen Eigenschaften des Kontaktes auswirken [50].

Zur Erklärung der geringen Kontaktwiderstände muss davon ausgegangen werden, dass durch das Laserschweißen der unmittelbare Kontaktbereich eine signifikant höhere Dotierung aufweist als die Grunddotierung der Siliziumwafer. Dies kann zum Einen durch zusätzlich eingebrachte Defekte, durch das Anlegieren des Wolframs und dem damit verbundenen Einbringen zusätzlicher elektrisch aktiver Zustände, als auch durch die Segregation der Dotierungsatome des phosphordotierten Siliziums hervorgerufen worden sein. Aufgrund der gemessenen spezifischen Kontaktwiderstände, insbesondere deren Temperaturabhängigkeit, muss die Dotierungskonzentration im Kontaktbereich oberhalb von 10^{18} cm^{-3} liegen und damit um ein bis drei Größenordnungen höher als die Grunddotierung des verwendeten Siliziums.

5.1.2.2 Kontaktwiderstand in Abhängigkeit von der Temperatur

Die Abbildungen 5.4 bis 5.7 zeigen den Temperaturverlauf des gemessenen spezifischen Kontaktwiderstandes und des spezifischen Widerstandes des Bulk-Siliziums im Temperaturbereich zwischen 78 und 720 K für die Proben 1 bis 4 (vgl. Tab. 5.1).

Probe 1:

Der spezifische Widerstand des Siliziums zeigt den für die jeweilige Dotierung typischen Temperaturverlauf. Bei der am höchsten dotierten Probe 1 ($0,02 \text{ } \Omega\text{cm}$, Abb. 5.4) stellt man im Temperaturbereich zwischen 78 und etwa 260 K eine Verminderung des spezifischen Silizium-Widerstandes fest, was mit einer Ionisierung von Störstellen, also einer Zunahme der Ladungsträgerkonzentration, erklärt werden kann. Mit Einsetzen der Störstellenerschöpfung nimmt der spezifische Widerstand ab etwa 300 K aufgrund der Phononenstreuung mit steigender Temperatur zu.

Eine Abnahme des spezifischen Widerstandes bei hohen Temperaturen, wie bei den Proben 2, 3 und 4, wird bei der am höchsten dotierten Probe nicht beobachtet. Der intrinsische Leitungsbereich (sichtbar ab etwa 810 K) liegt bei diesem Probenmaterial außerhalb des untersuchten Temperaturbereichs.

Der spezifische Kontaktwiderstand nimmt im Temperaturbereich von 78 bis 250 K, in Korrelation zur Verminderung des spezifischen Silizium-Widerstandes, ab. Durch die

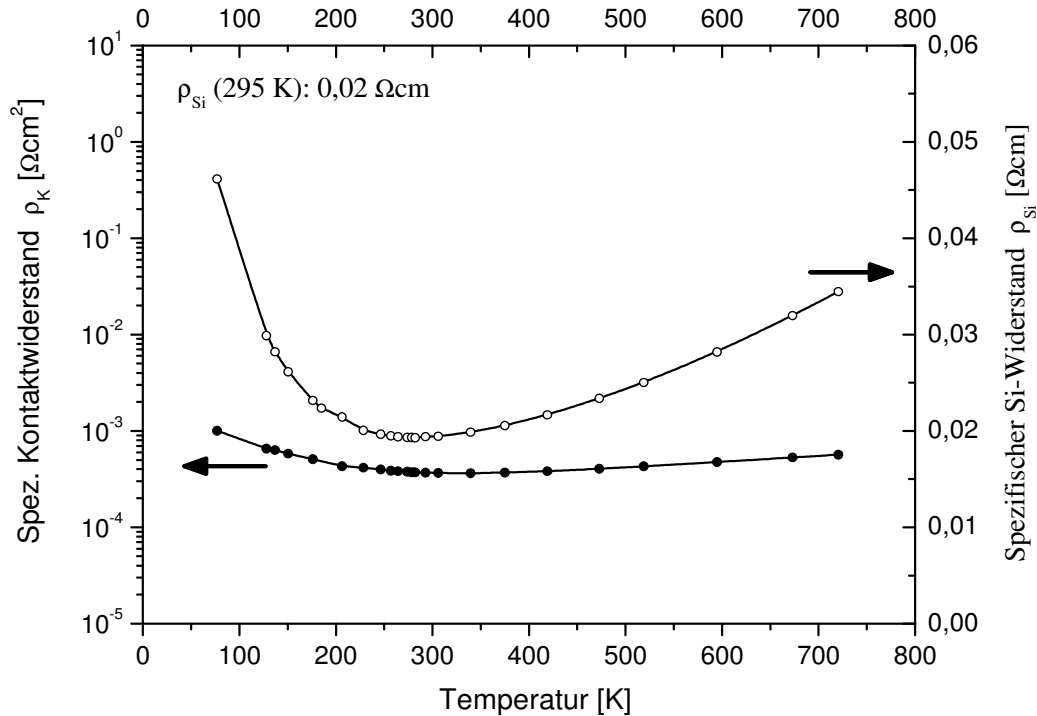


Abb. 5.4: Spezifischer Kontaktwiderstand und spezifischer Si-Widerstand der Probe 1 in Abhängigkeit von der Temperatur zwischen 78 und 725 K (ρ_{Si} (295 K) = 0,02 Ωcm)

zusätzlich ionisierten Störstellen und die dadurch bedingte Zunahme der Ladungsträgerdichte wird die Potentialbarriere schmäler, so dass die Tunnelwahrscheinlichkeit anwächst. Der zunehmende Tunnelstrom führt zu einer Verminderung des spezifischen Kontaktwiderstandes bis zum Erreichen der Störstellenerschöpfung.

Der geringfügige Anstieg des Kontaktwiderstandes oberhalb etwa 300 K korreliert mit einem Anstieg der effektiven Tunnelmasse mit steigender Temperatur. Die effektive Tunnelmasse hängt stark von der Dotierungskonzentration und von der Temperatur ab. Eine Zunahme der effektiven Tunnelmasse wird in der Regel mit steigender Dotierungskonzentration beobachtet. Zusätzlich wächst die effektive Tunnelmasse mit steigender Temperatur oberhalb von etwa 100 K rasch an [53].

Die Temperaturabhängigkeit des spezifischen Kontaktwiderstandes ist insgesamt relativ gering und deutet auf einen dominierenden Tunnelstrom hin. Eine weitergehende Diskussion erfolgt im nachfolgendem Abschnitt 5.1.2.3.

Proben 2, 3 und 4

Die Proben 2, 3 und 4 (Abb. 5.5, Abb. 5.6 und Abb. 5.7) zeigen qualitativ ein sehr ähnliches Temperaturverhalten mit einer Verschiebung typischer Merkmale auf der Temperaturskala, entsprechend der jeweiligen Dotierungskonzentration. Der spezifische Siliziumwiderstand der höher dotierten Probe 2 nimmt im Tieftemperaturbereich zwischen 78 K und etwa 130 K noch ab. Dies ist wiederum auf die Ionisierung von Donatorenzuständen zurückzuführen. Bei den geringer dotierten Proben 3 und 4 tritt die Störstellenerschöpfung schon bei sehr geringen Temperaturen ein, so dass im Gegensatz zu den Proben 1 und 2 im unteren gemessenen Temperaturbereich keine Abnahme des spezifischen Widerstandes mehr beobachtet wird. Hier steigt der spezifische Widerstand aufgrund der zunehmenden Phononenstreuung mit steigender Temperatur rasch an.

Bei Temperaturen oberhalb 500 K beobachtet man bei den Proben 2, 3 und 4 nach Durchlauf eines Maximums wieder eine Abnahme des spezifischen Widerstandes mit steigender Temperatur. In diesem Temperaturbereich wird das typische Verhalten eines intrinsischen Halbleiters, d.h. eine zunehmende thermische Anregung von Ladungsträgern vom Valenzband ins Leitungsband, sichtbar. Bei den geringer dotierten Proben führt dies schon bei relativ geringen Temperaturen zu einer deutlichen Reduzierung des spezifischen Widerstandes und damit zu einer zunehmenden bipolaren Leitung.

Tabelle 5.1 gibt die theoretisch ermittelten Temperaturen $T_{\text{intrinsisch}}$ (zur Berechnung siehe z.B. [6]) für das Einsetzen der intrinsischen Leitfähigkeit wieder, die mit den experimentell gewonnenen Temperaturverläufen des spezifischen Widerstandes gut übereinstimmen. Der Temperaturverlauf des spezifischen Kontaktwiderstandes kann für die Proben 2, 3 und 4 grob in drei Temperaturbereiche eingeteilt werden, einem Tieftemperaturbereich von 78 bis ~150 K, einem mittleren Temperaturbereich mit rasch ansteigendem Halbleiterwiderstand und dem intrinsischen Leitungsbereich bei Temperaturen oberhalb 500 K.

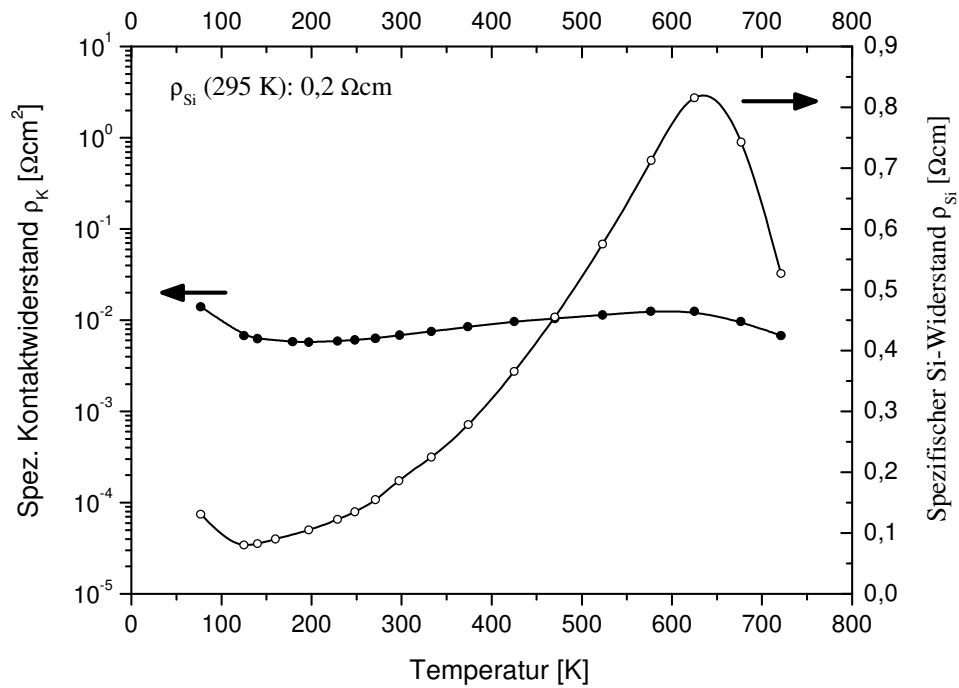


Abb. 5.5: Spezifischer Kontaktwiderstand und spezifischer Si-Widerstand der Probe 2 in Abhängigkeit von der Temperatur zwischen 78 und 725 K ($\rho_{Si}(295 \text{ K}) = 0,2 \Omega\text{cm}$)

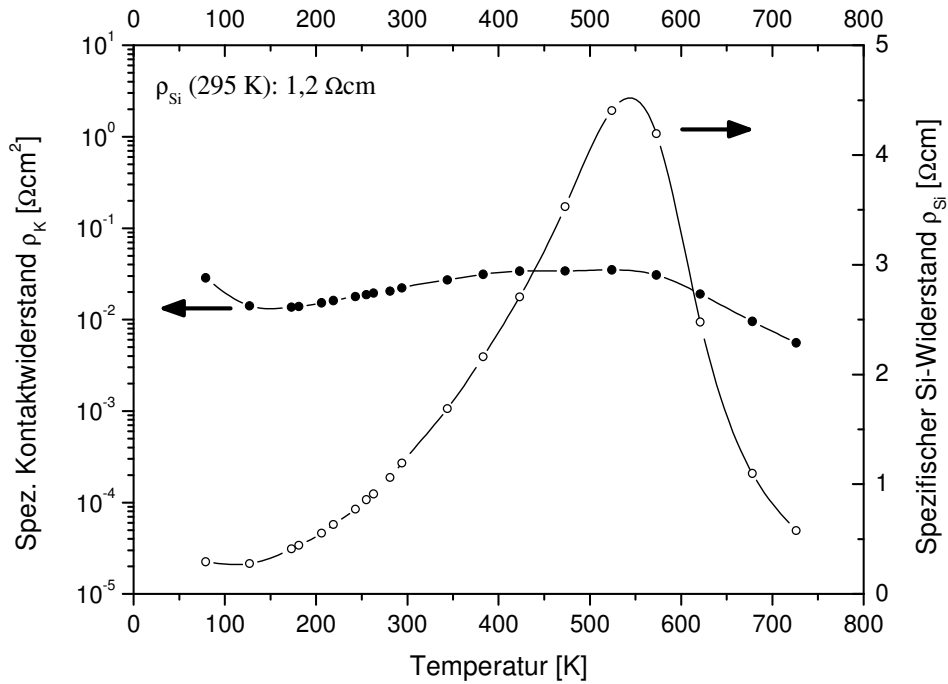


Abb. 5.6: Spezifischer Kontaktwiderstand und spezifischer Si-Widerstand der Probe 3 in Abhängigkeit von der Temperatur zwischen 78 und 725 K ($\rho_{Si}(295 \text{ K}) = 1,2 \Omega\text{cm}$)

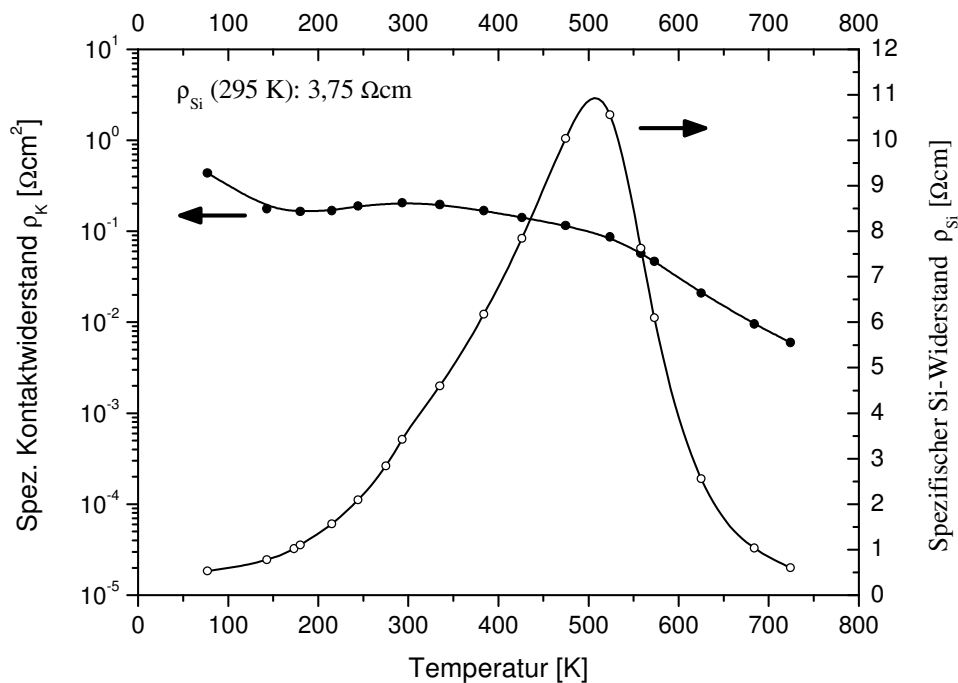


Abb. 5.7: Spezifischer Kontaktwiderstand und spezifischer Si-Widerstand der Probe 4 in Abhängigkeit von der Temperatur zwischen 78 und 725 K ($\rho_{\text{Si}} (295 \text{ K}) = 3,75 \text{ } \Omega\text{cm}$)

Tieftemperaturbereich

Die Proben zeigen im unteren Temperaturbereich zwischen 78 und etwa 150 K eine Verringerung des spezifischen Kontaktwiderstandes mit steigender Temperatur. Bei der höher dotierten Probe 2 erstreckt sich der Bereich der Kontaktwiderstandsabnahme bis etwa 200 K, während bei den geringer dotierten Proben eine Zunahme des spezifischen Kontaktwiderstandes schon ab etwa 150 K beobachtet wird.

Die Ursache für die Reduzierung des Kontaktwiderstandes liegt wieder in einer thermischen Anregung von Ladungsträgern in das Leitungsband durch die Ionisierung der Störstellen und einer damit verbundenen Zunahme des Tunnelstroms. Bei den geringer dotierten Proben setzt die Störstellenerschöpfung schon bei Temperaturen um die 100 bis 150 K ein, so dass bei diesen Proben schon bei relativ geringen Temperaturen ein Anstieg des Kontaktwiderstandes durch die Zunahme der effektiven Tunnelmasse beobachtet wird.

Mittlerer Temperaturbereich

Der Anstieg des Kontaktwiderstandes oberhalb 200 K im Bereich der Störstellener-schöpfung korreliert wieder mit einem Anstieg der effektiven Tunnelmasse mit steigen-der Temperatur. Die Ladungsträgerdichte bleibt in diesem Bereich konstant.

Bei den geringer dotierten Proben, insbesondere bei Probe 4, wird schon vor Erreichen des intrinsischen Bereiches ein Abflachen im Anstieg des spezifischen Kontaktwider-standes bzw. eine Reduzierung des spezifischen Kontaktwiderstandes beobachtet. Dies deutet auf einen Anteil an thermischer Feldemission hin, wobei ein Teil der Elektronen aufgrund ihrer thermischen Energie bei einem höheren Energieniveau die dort schmalere Potentialbarriere durchtunneln. Diese Annahme kann mit Blick auf Abb. 5.3 erhärtet werden. Geht man davon aus, dass der geringe gemessene spezifische Kontaktwider-stand durch eine hohe Dotierung an der Kontaktgrenzfläche verursacht wird, so kann man die Messpunkte in Abb. 5.3 parallel zur Abszissenachse nach links verschieben bis sie die theoretische Kurve (z.B. bei $\Phi_{bn} = 0.6 \text{ eV}$) schneiden. Zum Einen erhält man da-raus eine Abschätzung der tatsächlichen Dotierungskonzentration im Kontaktbereich, zum Anderen sieht man auch, dass im Falle der am geringsten Dotierten Probe der Messwert noch im theoretischen Bereich der thermischen Feldemission bei etwa $1 \text{ bis } 2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ liegt.

Oberer Temperaturbereich

In Korrelation zum Einsetzen des intrinsischen Bereiches wird bei den Proben 2, 3 und 4 eine signifikante Abnahme des Kontaktwiderstandes mit steigender Temperatur beo-bachtet. Bei dominierendem Tunnelprozess hängt der spezifische Kontaktwiderstand stark von der Ladungsträgerkonzentration ab. Entsprechend der Zunahme von angereg-ten Ladungsträgern oberhalb der Fermi-Energie mit steigender Temperatur steigt auch der Tunnelstrom rasch an, so dass der Kontaktwiderstand in Korrelation zur spezifischen Leitfähigkeit abnimmt. Die Zunahme der Ladungsträgerdichte aufgrund der intrinsi-schen Leitung führt daher zu einer deutlichen Abnahme des Kontaktwiderstandes bei hohen Temperaturen.

5.1.2.3 Vergleich mit Literaturdaten

In Abb. 5.8 ist die gemessene Temperaturabhängigkeit des spezifischen Kontaktwiderstandes im Vergleich zu theoretischen Literaturdaten [53] dargestellt. Die Literaturdaten geben den berechneten Temperaturverlauf des spezifischen Kontaktwiderstandes bei Verwendung von n-leitendem Silizium für zwei verschiedene Barrierenhöhen von 0,4 eV bzw. 0,85 eV sowie unterschiedlich hoher Dotierung des Siliziums wieder. Die theoretischen Verläufe des spezifischen Kontaktwiderstandes sind in Abb. 5.8 mit den Nummern 1 bis 5 gekennzeichnet.

Demnach bewirkt, wie anhand der berechneten Verläufe 1 und 2 zu sehen ist, eine geringere Barrierenhöhe eine Verschiebung der Kurve zu einem geringeren spezifischen Kontaktwiderstand. Die Temperaturabhängigkeit des spezifischen Kontaktwiderstandes bleibt dabei nahezu unverändert. Mit zunehmender Dotierung und damit schmalere

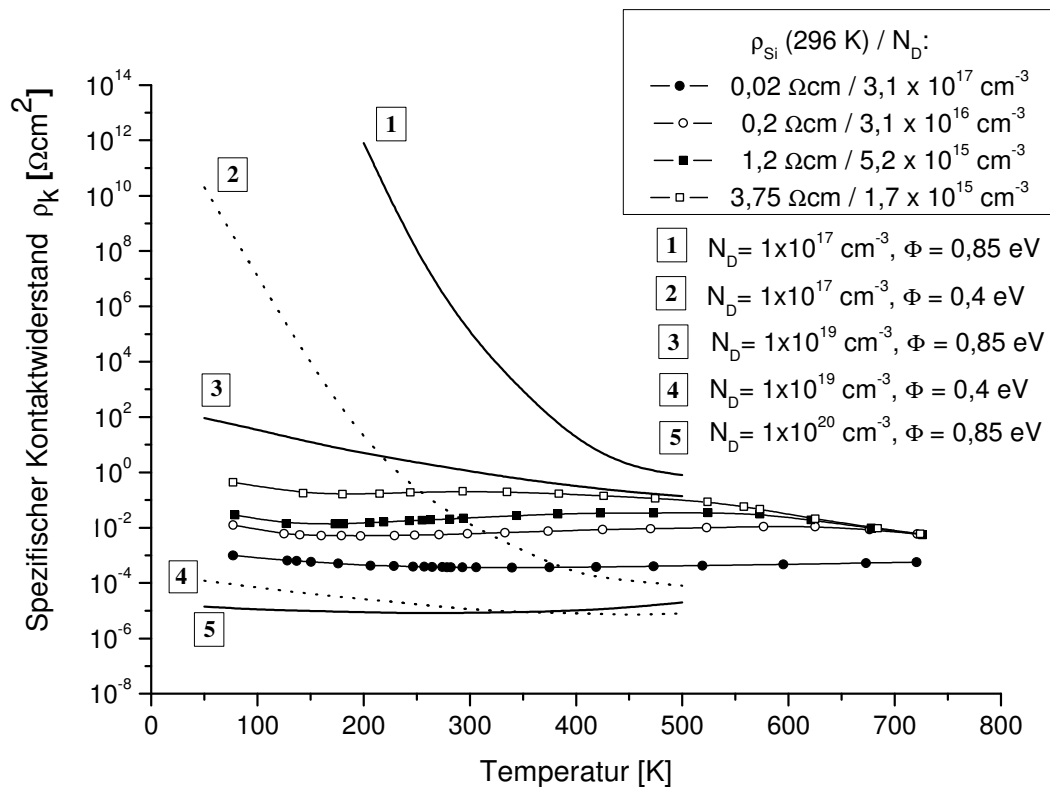


Abb. 5.8: Temperaturverlauf des spezifischen Kontaktwiderstandes von W-Si-Kontakten auf unterschiedlich stark dotiertem n-Silizium. Vergleich mit theoretischen Werten für zwei verschiedene Barrierenhöhen.

werdenden Potentialbarriere sowie ansteigendem Tunnelstrom wird der Kontaktwiderstand zunehmend unabhängig von der Temperatur, wie aus Abb. 5.8 anhand der theoretischen Temperaturverläufe Kurve 1 ($N_D = 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $\Phi = 0,85 \text{ eV}$), Kurve 3 ($N_D = 1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, $\Phi = 0,85 \text{ eV}$) und Kurve 5 ($N_D = 1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, $\Phi = 0,85 \text{ eV}$) gut ersichtlich ist. Aufgrund der relativ geringen Dotierung des verwendeten Siliziums und der relativ hohen Barrierenhöhe von Wolfram und Wolframsilizid auf n-leitendem Silizium von etwa 0,67 eV bzw. 0,65 eV muss normalerweise von einem Leitungsprozess mit einem deutlichen Anteil an thermischer Emission ausgegangen werden und damit eine starke Abhängigkeit von der Temperatur erwartet werden. Die gemessenen Kontaktwiderstände zeigen jedoch eine sehr geringe Temperaturabhängigkeit. Der Kontaktwiderstand für die am höchsten dotierte Probe 1 hätte beispielsweise unter Berücksichtigung einer Barrierenhöhe von 0,65 eV zwischen den theoretischen Verläufen der Kurven 1 und 2 liegen müssen.

Der gemessene Temperaturverlauf kann nur unter Berücksichtigung eines wesentlichen Tunnelstroms erklärt werden. Wenn man davon ausgeht, dass die Barrierenhöhe, die von der Austrittsarbeit des Metalls (Silizids) abhängt, relativ wenig veränderlich ist, so kann das beobachtete Temperaturverhalten nur mit einer hohen Dotierung des Kontaktbereiches und damit dominierendem Tunnelstrom verstanden werden. Zudem können metallische Spitzen, aufgrund feiner Dendritenbildung, den Tunneleffekt verstärken. Eine Verringerung der Barrierenhöhe ist unter Berücksichtigung von Oberflächen-zuständen sowie dem Schottky-Effekt möglich. Durch das sogenannte „Fermi-level pinning“ bleibt die Raumladung des Halbleiters nahezu unverändert, so dass die Barrierenhöhe durch die Eigenschaften der Halbleiteroberfläche bestimmt wird und nicht mehr unmittelbar von der Austrittsarbeit des Metalls abhängt. Wie aus Abb. 5.8 anhand der theoretischen Verläufe 1 und 2 ersichtlich, bewirkt eine Verminderung der Barrierenhöhe eine Verschiebung des spezifischen Kontaktwiderstandes zu geringeren Werten. Die Temperaturabhängigkeit des spezifischen Kontaktwiderstandes bleibt dabei aber nahezu unverändert, insbesondere steigt der spezifische Kontaktwiderstand mit abnehmender Temperatur rasch an.

Die experimentellen Ergebnisse zur Dotierungs- und Temperaturabhängigkeit des spezifischen Kontaktwiderstandes zwingen daher zu dem Schluss, dass der unmittelbare Kontaktbereich höher dotiert sein muss als das ursprüngliche Wafermaterial. Die Tempe-

raturabhängigkeit des spezifischen Kontaktwiderstandes kann nur mit einem hohen Tunnelstromanteil verstanden werden. Bei dominierendem Tunnelprozess muss von einer Dotierungskonzentration von deutlich mehr als 10^{18} cm^{-3} ausgegangen werden. Der Vergleich mit den theoretischen Verläufen (Abb. 5.8, Kurve 3 und 4) des spezifischen Kontaktwiderstandes in Abhängigkeit von der Temperatur und der Barrierenhöhe zeigt, dass die Barrierenhöhe durchaus im Bereich des theoretisch für Wolfram-Silizium-Kontakte zu erwartenden Wertes von 0,65 eV liegt. Man muss davon ausgehen, dass die Dotierungskonzentration im Kontaktbereich deutlich höher als die des ursprünglichen Wafermaterials ist und im Bereich von über $1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ oder sogar über $1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ liegt. Der geringfügige Anstieg des spezifischen Kontaktwiderstandes der mit steigender Temperatur deutet auf eine Dotierung des Kontaktbereiches mehr als $1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ hin (vgl. mit theoretischem Temperaturverlauf 5), da die effektive Tunnelmasse mit zunehmender Dotierungskonzentration stärker zunimmt.

Eine hohe Dotierung des Kontaktbereichs kann zum einem durch das Einbringen von zusätzlichen Störstellen durch Verunreinigung durch das Kontaktmetall (Wolfram) oder durch eine Segregation des Dotierstoffes Phosphor beim Erstarren der Schmelzfront während des Laserschweißens erfolgt sein.

Die beim Laserschweißen auftretenden Strömungen in der Schmelze, die durch Marangoni-Konvektion getrieben werden, führen zu einer starken Durchmischung der Materialkomponenten Wolfram und Silizium. Der Materialtransport erfolgt dabei um ein Vielfaches schneller als durch Diffusion allein. Man muss daher davon ausgehen, dass relativ viel Wolfram im Silizium eingelagert wurde und zusätzliche tiefe Störstellen bildet. Aus den gefundenen Literaturstellen geht man bei neueren Veröffentlichungen davon aus, dass Wolfram in Silizium eine Donatorstörstelle bildet (vgl. Abschnitt 3.3.4.1). Bei den Versuchen wurde beobachtet, dass die höher dotierten Proben einen entsprechend geringeren Kontaktwiderstand aufweisen. Der Kontaktbereich ist bei den höher dotierten Proben offensichtlich entsprechend höher dotiert. Die Segregation des Dotierstoffes bei der Erstarrung der Silizium-Schmelze muss daher als weiterer Faktor für die Verringerung des Kontaktwiderstandes gewertet werden.

Die Temperaturabhängigkeit des spezifischen Kontaktwiderstandes kann zum einen mit der Zunahme von extrinsischen Ladungsträgern und zum anderen mit einer Zunahme der effektiven Tunnelmasse erklärt werden. Mit zunehmender Anzahl ionisierter Störstellen

wird die Verarmungszone, die Barrierenbreite, geringer, wodurch der Transmissionskoeffizient für den Tunnelprozess, d.h. die Tunnelwahrscheinlichkeit, anwächst. Aus diesem Grund können auch Metall-Halbleiter-Kontakte mit relativ hoher Potentialbarriere ohmsches Verhalten zeigen, wenn die Barriere schmal genug ist, so dass der Tunnelprozess dominiert. Die Temperaturabhängigkeit des spezifischen Kontaktwiderstandes rührt von der statistischen Verteilungsfunktion der Ladungsträger im Energiespektrum her. Bei höheren Temperaturen sind mehr Ladungsträger oberhalb der Fermienergie angeregt. Die Vergrößerung der Stromdichte infolge der geringeren Barrierenbreite bei höheren Trägerenergien führt zu einer Abnahme des spezifischen Kontaktwiderstandes. Die effektive Tunnelmasse ist temperatur- und dotierungsabhängig. Eine kleine effektive Masse bewirkt einen großen Transmissionskoeffizienten und einen geringen spezifischen Kontaktwiderstand. Die mit wachsender Temperatur und Dotierungskonzentration zunehmende effektive Tunnelmasse führt zu einer geringfügigen Zunahme des spezifischen Kontaktwiderstandes mit steigender Temperatur.

5.1.3 Alterung unter Temperaturbelastung

5.1.3.1 Mikrostruktur

Langzeitliches Tempern bei 450 °C führte zu keiner signifikanten Änderung der Mikrostruktur. Abb. 5.9 zeigt die Mikrostrukturaufnahme eines Si-W-Kontaktes nach 1000 Stunden Tempern bei 450 °C. Sowohl der Kontaktbereich zwischen Wolfram und Silizium, als auch zwischen Wolfram und Thermoelement zeigen nahezu keine sichtbaren Änderungen gegenüber einer unbehandelten Probe. Insbesondere konnte keine signifikante weiterführende Silizidbildung beobachtet werden, was mit der geringen Diffusion von Wolfram und der relativ geringen Bildungsrate der Silizide bei einer Temperatur von 450 °C erklärt werden kann. Lediglich eine geringe Oxidbildung auf der Oberfläche der Wolframfolie konnte nach einer Temperdauer von mehr als 3000 Stunden bei 450 °C beobachtet werden.

Eine geringe Diffusion von Wolfram in die Thermoelementlegierung ist in Abb. 5.9 (rechts) erkennbar. Wie auch bei den ungetemperten Kontakten konnte bei einer EDX-Analyse das Element Wolfram bis zu einer Tiefe von etwa 2 bis 3 µm im Thermo-

elementmaterial nachgewiesen werden. Ob die Diffusion schon beim Laserschweißprozess oder erst bei der nachfolgenden Lagerung bei 450 °C erfolgt ist, lässt sich im Nachhinein aber nicht eindeutig klären. Man kann jedoch davon ausgehen, dass die Diffusion von Wolfram in der Thermoelementlegierung bei 450 °C sehr gering ist. Eine Beeinträchtigung der Thermoelementeigenschaften ist aufgrund der geringen Eindringtiefe nicht zu erwarten. Umgekehrt wurde keine Diffusion von Thermoelementlegierungselementen in das Wolfram festgestellt, was die gute Eignung von Wolfram als Diffusionsbarriere bestätigt.

Bei Temperaturen oberhalb 450 °C setzt eine verstärkte Oxidation von Wolfram ein. Temperversuche bei 500 °C führten zu einer mechanischen Zerstörung des Kontaktes innerhalb von 100 Stunden. Der Einsatz von Wolfram als Kontakt- und Barrierenmaterial unter atmosphärischen Bedingungen ist daher auf den Temperaturbereich unterhalb 450 °C beschränkt.

Nach Lagerung bei Temperaturen um 700 °C unter Vakuumbedingungen konnte die Bildung von WSi_2 auf Kosten des wolframreicheren Silizids beobachtet werden, welches nach etwa 600 Stunden vollständig umgewandelt worden war. Bis zu einer Temperatur von 450 °C findet kein beziehungsweise nur ein äußerst langsamer Umwandlungsprozess statt, was eine gute chemische Stabilität des Kontaktsystems bis zu einer Einsatztemperatur von 450 °C bestätigt.

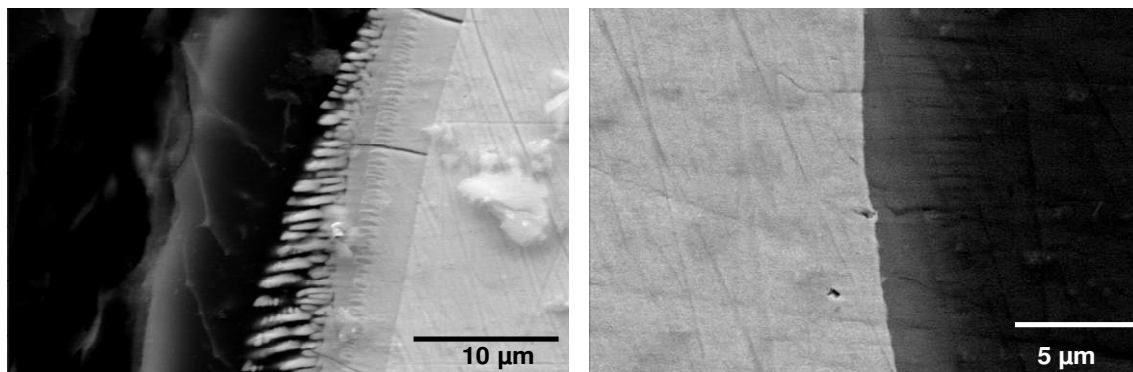


Abb. 5.9: Mikrostruktur eines W-Si Kontaktes nach 1000 Stunden Tempern bei 450 °C. Links: Kontaktbereich zwischen Wolframfolie (hell) und Silizium (dunkel) mit Silizidschichten und Dendriten. Rechts: Kontaktbereich zwischen Wolframfolie (hell) und Thermoelementmaterial mit erkennbarer Wolframdiffusion in die Thermoelementlegierung

5.1.3.2 Elektrische Eigenschaften

In Abb. 5.10 ist der spezifische Widerstand des Siliziums als Funktion der Dotierung und der Temperdauer bei 450 °C an Luft dargestellt. Kurzzeitiges Tempern führt zu einer Abnahme des spezifischen Widerstandes beim 1 Ωcm und 3.75 Ωcm Material. Beim höher dotierten Material wird hingegen anfangs keine Änderung des spezifischen Widerstandes beobachtet. Mit fortschreitender Lagerungsdauer von mehr als 50 Stunden wird bei allen Proben, mit Ausnahme der am höchsten dotierten Probe 1 (0,02 Ωcm), eine signifikante Abnahme des spezifischen Widerstandes, beobachtet. Diese Änderung des spezifischen Widerstandes ist auf die Bildung so genannter thermischer Donatoren (TD) zurückzuführen. Bei der Herstellung von Silizium nach dem Czochralski-Verfahren wird Sauerstoff aus dem Tiegelmaterialelement interstitiell in den Silizium-Kristall eingelagert. Da dieser Sauerstoff elektrisch inaktiv ist, kann das auf diese Weise gezüchtete Material mit einer Sauerstoffkonzentration von ungefähr $1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ für die Produktion integrierter Schaltkreise verwendet werden, ohne die elektrischen Eigenschaften zu beeinflussen.

Fuller et al. entdeckten 1954, dass in sauerstoffreichem Silizium-Material bei einer Lagerung im Temperaturbereich zwischen 300 und 550 °C elektrisch aktive Donator Zustände mit Anregungsenergien im Bereich von 70 bis 150 meV gebildet werden [122]. Kaiser et. al. fanden heraus, dass sich die Entstehungsrate und maximale Konzentration der thermischen Donatoren mit der vierten Potenz bzw. dritten Potenz der Sauerstoffkonzentration ändern [123]. Sie schlossen daraus, dass es sich um elektrisch aktive SiO_4 Donatorenkomplexe handelt. Oberhalb einer Temperatur von etwa 550 °C zersetzen sich diese Cluster wieder.

Bei hoher Sauerstoffkonzentration wird durch die Bildung der Sauerstoff-Cluster eine Störstellenkonzentration von über 10^{16} cm^{-3} erreicht, welche die elektrischen Eigenschaften von niedrig dotiertem Material beeinflusst. Entsprechend wird bei den geringer dotierten Proben eine relativ starke Abnahme des spezifischen Widerstandes nach Tempern bei 450 °C nachgewiesen (Abb. 5.10).

Der Widerstand verringert sich in den ersten etwa 200 Stunden Lagerungsdauer drastisch, im weiteren Verlauf verlangsamt sich die Widerstandsabnahme. Nach etwa 700 Stunden wird ein Minimum im spezifischen Widerstand erreicht. Nachfolgend nimmt die Störstellenkonzentration wieder ab, da die gebildeten elektrisch aktiven

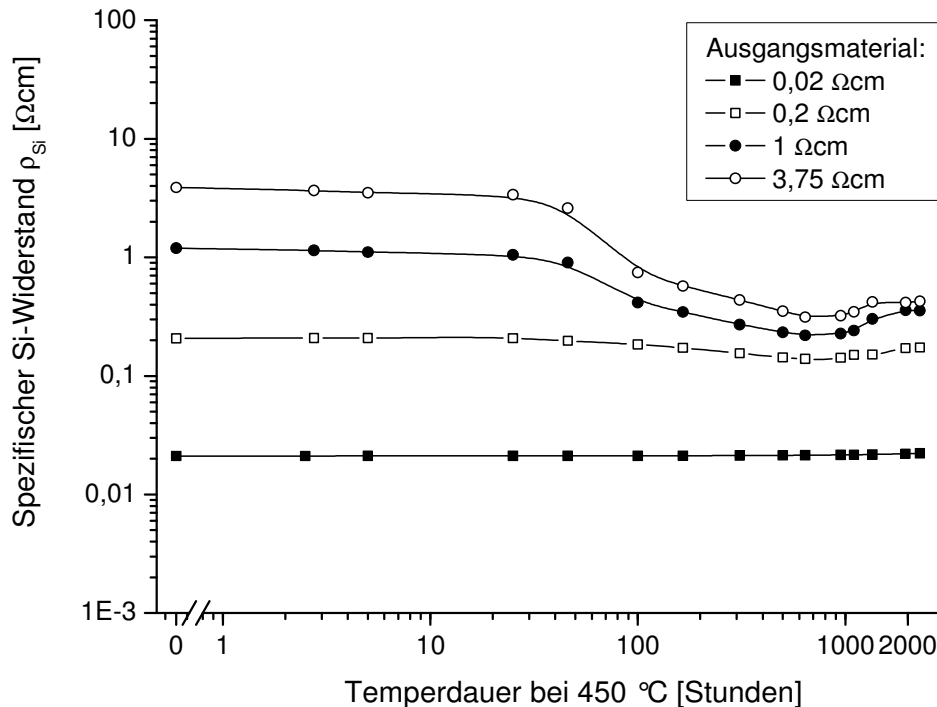


Abb. 5.10: Spezifischer Widerstand von Si Abhängigkeit von der Temperdauer bei 450 °C. Die Messung erfolgte bei Raumtemperatur.

Sauerstoffcluster zu größeren Clustern koalieren und sich damit die Zahl der Störstellen wieder reduziert.

Die Änderung der elektrischen Eigenschaften muss bei der Verwendung von Cz-Silizium als Funktionsmaterial bei hohen Einsatztemperaturen berücksichtigt werden. Das Material sollte entsprechend vorgealtert werden, um eine zeitliche Änderung der Funktionseigenschaften in der Anwendung zu minimieren. Eine weitere Möglichkeit ist die Verwendung von Silizium, das nach dem „Floating-Zone“-Verfahren hergestellt wurde. Dieses Verfahren erlaubt die Herstellung von Silizium mit geringerer Verunreinigung durch Sauerstoff und Kohlenstoff als bei der Czochralski-Methode. Dies ist insbesondere bei Verwendung von gering dotiertem Material zur Steigerung der Empfindlichkeit des Sensors erforderlich, jedoch mit deutlich höheren Kosten verbunden.

Es wurden zwei Verfahren verwendet um festzustellen, ob durch die Temperaturlagerung die elektrischen Eigenschaften der Kontakte beeinträchtigt werden. Zunächst wurde

der Widerstand zwischen zwei Folienkontakten in Abhängigkeit von der Temperdauer bestimmt. Da sich dieser Widerstand aus dem spezifischen Widerstand des Siliziums und dem Kontaktwiderstand zusammensetzt, wurde begleitend unabhängig die Änderung des spezifischen Materialwiderstands ermittelt, um daraus die Änderung des Kontaktwiderstandes abschätzen zu können. Zur Bestimmung des spezifischen Silizium-Widerstandes wurden vier Metallspitzen auf die Siliziumoberfläche aufgesetzt und nach der van der Pauw-Methode der spezifische Widerstand bestimmt.

Abb. 5.11 zeigt den spezifischen Si-Widerstand (4-Punkt-Methode), sowie den über die beiden Folienkontakte gemessenen Widerstand (2-Punkt-Methode) in Abhängigkeit von der Temperdauer bei 450 °C über einen Zeitraum von mehr als 4000 Stunden. Man erkennt, dass der über die Wolframkontakte gemessene Widerstand mit dem Verlauf des spezifischen Silizium-Widerstandes korreliert. Man kann daher davon ausgehen, dass die Metall-Halbleiterkontakte eine Hochtemperaturlagerung über einen Zeitraum von mehr als 4000 Stunden weitgehend unverändert und ohne Beschädigung überstehen und sich die elektrischen Eigenschaften der Kontakte nicht signifikant ändern. Zudem konnte visuell keine mechanische Beschädigung festgestellt werden.

In einem zweiten Schritt wurde eine Probe mit vier Wolframdrahtkontakten (vgl. Abb. 5.2) zur direkten Messung des spezifischen Kontaktwiderstandes hergestellt. Der spezifische Widerstand der Probe und der spezifische Kontaktwiderstand in Abhängigkeit von der Temperdauer sind in Abb. 5.12 dargestellt. Diese Messung bestätigt, dass sich zwar der spezifische Widerstand des Siliziums durch die Bildung von thermischen Donatoren signifikant ändert, der spezifische Kontaktwiderstand jedoch praktisch unverändert bleibt. Dies ist ein weiterer Beweis, dass die Dotierungskonzentration im Kontaktbereich nicht dieselbe wie im Volumen des Wafers ist, da sich dann auch der spezifische Kontaktwiderstand mit zunehmender Aktivierung von elektrisch aktiven Donatorzuständen ändern würde.

Bisher wurde bei den durchgeführten Lagerungstests nur die Messung bei Raumtemperatur betrachtet. Die Änderungen des spezifischen Widerstandes sowie des spezifischen Kontaktwiderstandes bei Messung im Temperaturbereich zwischen 78 K und 725 K sind in den Abbildungen 5.13 und 5.14 dargestellt. Man erkennt, dass im Raumtemperaturbereich die Änderung des spezifischen Widerstandes des Siliziums nach dem Tempern bei 450 °C relativ gering ist. Bei Temperaturen unterhalb 120 K ist nach 300 Stunden

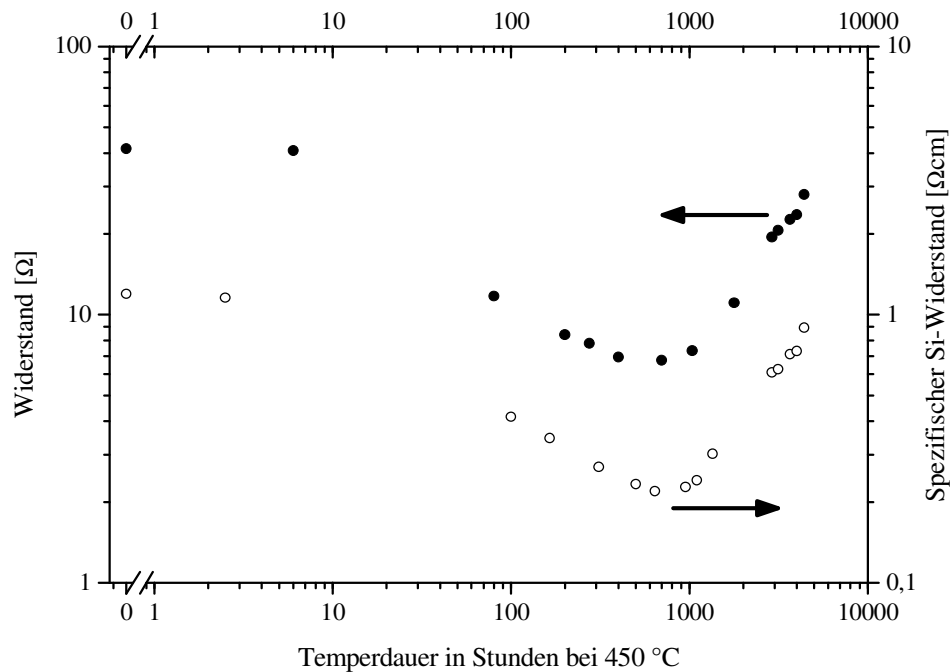


Abb. 5.11: Änderung des differentiellen Widerstandes eines Folienkontaktes (2-Punkt-Methode) und Änderung des spezifischen Si-Widerstandes (4-Punkt-Methode) in Abhängigkeit von der Temperdauer bei 450 °C (RT-Messung). Herstellerspezifikation: 1 Ωcm

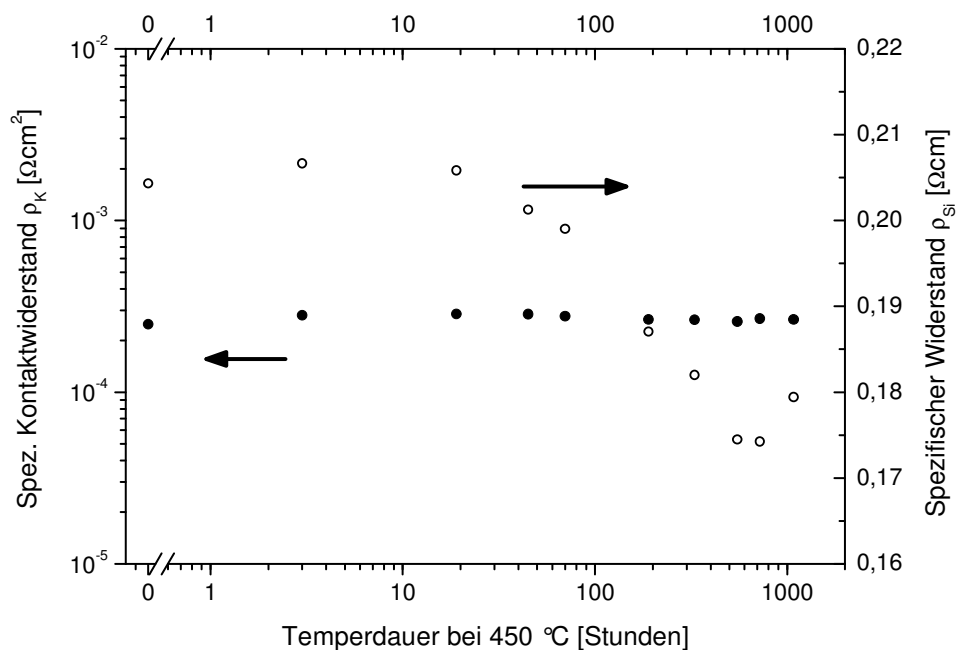


Abb. 5.12: Spezifischer Kontaktwiderstand und spezifischer Widerstand des Siliziums als Funktionen der Lagerungsdauer (Messung bei Raumtemperatur). Herstellerspezifikation: 0.2 Ωcm

Lagerung keine signifikante Änderung sichtbar. Die relativ hohen Anregungsenergien der elektrisch aktiven Sauerstoffcluster von 70 bis 150 meV bewirken, dass diese bei höheren Temperaturen angeregt werden und damit erst bei Temperaturen oberhalb 120 K zu einer Erhöhung der Leitfähigkeit beitragen. Eine deutliche Verringerung des Siliziumwiderstandes mit fortschreitender Lagerungsdauer, aufgrund der Bildung der thermischen Donatoren, ist insbesondere bei Temperaturen oberhalb 200 K erkennbar.

Beim spezifischen Kontaktwiderstand (Abb. 5.14) wird schon nach kurzzeitigem Tempern eine Änderung des Temperaturverlaufs festgestellt. Unterhalb Raumtemperatur wird eine geringe Zunahme des spezifischen Kontaktwiderstandes nach 150 Stunden Tempern beobachtet. Im Gegensatz zu den Messungen nach 20 und 85 Stunden Tempern, wurde hier die Messreihe bis in den Tieftemperaturbereich erweitert. Nach 300 Stunden Tempern wurde jedoch keine weitere signifikante Änderung des spezifischen Kontaktwiderstandes festgestellt. Oberhalb Raumtemperatur bewirkt die Zunahme der Ladungsträgerdichte, aufgrund der Bildung thermischer Donatoren, eine geringe Verringerung des Kontaktwiderstandes im Alterungsverlauf.

Die Zunahme des Kontaktwiderstandes unterhalb Raumtemperatur kann durch Phasenübergänge oder durch das Auflösen metastabiler Phasen und Ausgleich von Dotierungsgradienten bis zum Erreichen einer stabilen Elementverteilung erklärt werden. Durch die hohen Aufheiz- und Abkühlraten beim Laserschweißen wird die Bildung von metastabilen Phasen und Defekten begünstigt, die elektrisch aktiv sein können. Im Gegensatz zum konventionellen Ofentempnern von Metall-Halbleiter-Kontakten, bei denen in der Regel nach dem Tempern nur ein oder zwei Phasen an der Grenzfläche zwischen Metall und Halbleiter vorliegen, wird beim Laserschweißen die Bildung komplexer Strukturen mit mehreren Phasen beobachtet, von denen im Allgemeinen einige thermodynamisch instabil, metastabil, sind [56]. Während der ersten Stunden des Temperns lösen sich diese Phasen auf und Defekte heilen aus. Der Anteil elektrisch aktiver Defekte im Kontaktbereich wird dadurch reduziert, so dass sich der spezifische Kontaktwiderstand, insbesondere bei Temperaturen unterhalb Raumtemperatur, ändert.

Oberhalb Raumtemperatur trägt die Ionisierung der thermischen Donatoren zu einem größeren Tunnelstrom und damit zu einer geringfügigen Reduzierung des Kontaktwiderstandes bei.

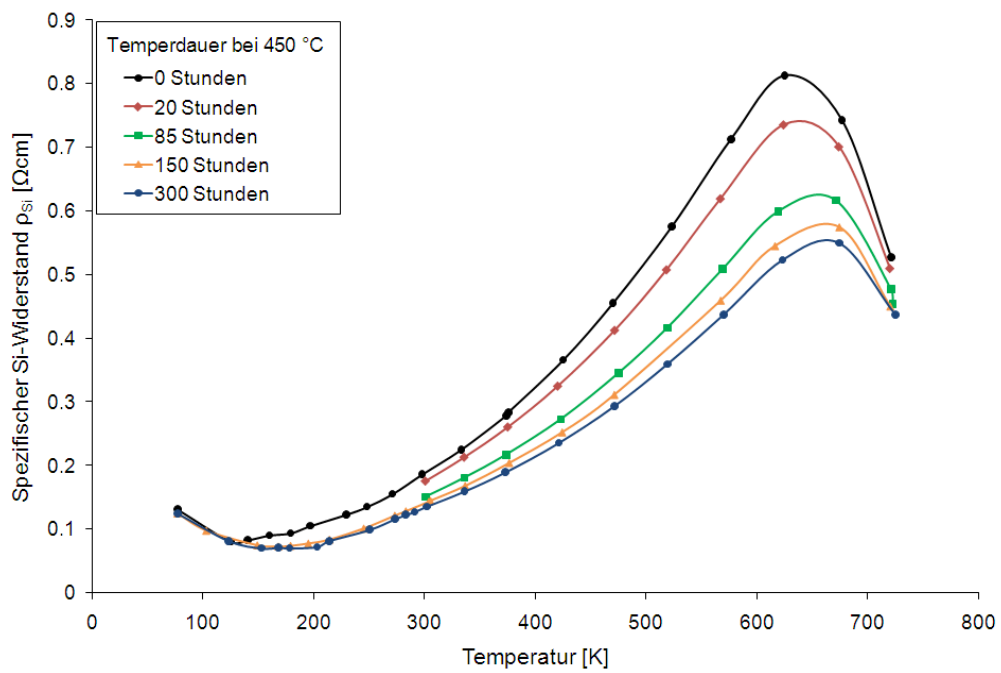


Abb. 5.13: Spezifischer Widerstand des Siliziums als Funktion der Temperatur und der Lagerungsdauer bei 450 °C. Herstellerspezifikation: 0.2 Ωcm

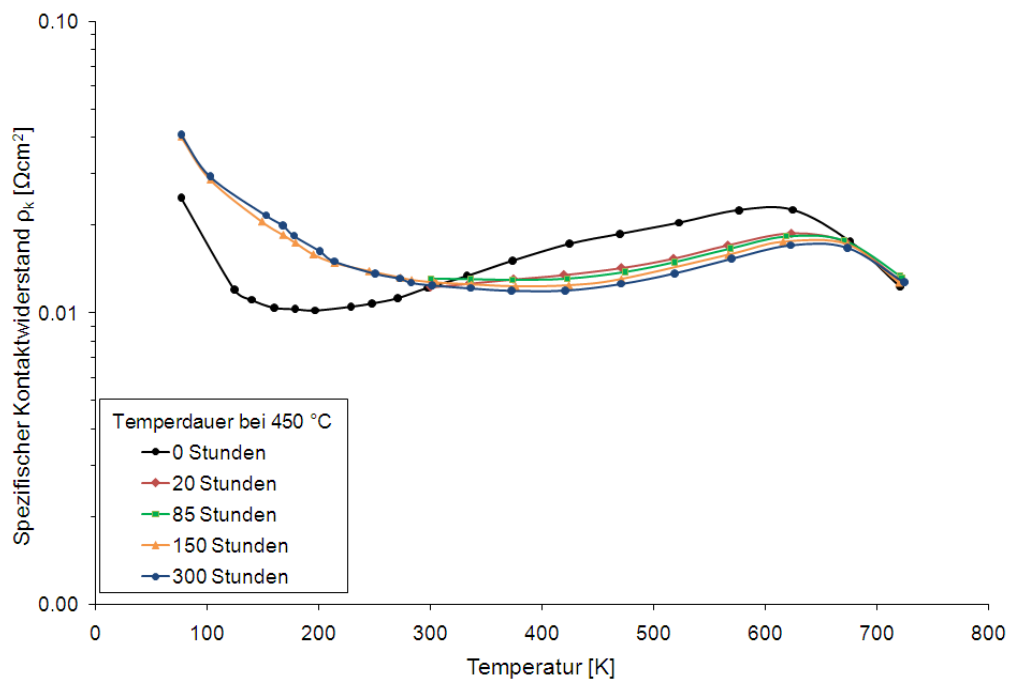


Abb. 5.14: Spezifischer Kontaktwiderstand als Funktion der Temperatur und der Lagerungsdauer bei 450 °C. (Si Material: 0.2 Ωcm)

Die Messungen zeigen, dass die für die Kontaktierung von Silizium gewählte Materialpaarung eine sehr gute Langzeitstabilität bei einer Lagerung bis zu einer Temperatur von 450 °C aufweist. Es wurden, nach einer anfänglichen Stabilisierung, keine weiteren signifikanten Änderungen des spezifischen Kontaktwiderstandes im gesamten Temperaturbereich zwischen 78 K und 720 K festgestellt. Negative Auswirkungen auf die Sensoreigenschaften sind daher nicht zu erwarten. Auch die mit REM und EDX durchgeführten Untersuchungen bestätigen eine sehr gute chemische Stabilität dieses Kontaktsystems bis 450 °C.

5.1.4 Alterung unter thermischer Wechselbelastung

Eine wesentliche Einflussgröße für die Alterung und den Schädigungsfortschritt ist die thermische Wechselbelastung. Durch die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Kontaktpartner, insbesondere von Kontaktmetall und Halbleiter, kann es unter thermischer Wechselbelastung zu Spannungsrissen und fortschreitender mechanischen Schädigung des Kontaktes kommen. Der thermozyklische Lastwechsel ist daher ein wichtiger Test zur Überprüfung der Einsatzfähigkeit eines Kontaktsystems.

Für die Anwendung in einem DSC-Analysegerät müssen die Kontakte während der Lebensdauer eines Sensors deutlich mehr als 1000 thermische Lastzyklen über einen Temperaturbereich von –150 °C bis maximal 450 °C ohne merkliche Schädigung oder Änderung der elektrischen Eigenschaften überstehen. Um eine Prüfprobe über den gesamten Temperaturbereich thermischen Zyklen zu unterziehen, wurde die in Kapitel 4 schematisch dargestellte Prüfvorrichtung verwendet (Abb. 4.11). Die Prüfprobe bestand aus einem etwa 12 x 5 mm großen Siliziumstück, welches mit zwei etwa 1 x 1 mm großen 50 µm dicken Wolframfolien im Abstand von etwa 8 mm kontaktiert wurde. An beide Kontakte wurden Thermoelemente geschweißt. Eines dieser Kontaktthermoelemente wurde zur Bestimmung der Temperatur verwendet. Je ein Schenkel der Thermoelemente diente als Stromzuführung für eine 4-Punkt-Widerstandsmessung zwischen den beiden Kontakten; über den jeweils anderen Schenkel wurde stromlos der Spannungsabfall gemessen und daraus der Widerstand bestimmt (vgl. Kapitel 4.2.1). Zum Widerstand selbst tragen bei dieser Messmethode die beiden Kontakte und die Probe selbst bei, die Zuleitungsdrähte bleiben unberücksichtigt. Es wurde ein Gleichstrom von 1 mA verwendet.

Um die Versuchszeit in einem überschaubaren Rahmen zu halten, wurde eine Zyklusdauer von etwa 6 Minuten gewählt, wodurch Heizraten von bis zu 3 K/s erreicht werden. Ein typischer Verlauf der Heizrate in Abhängigkeit von der Temperatur ist in Abb. 5.15 dargestellt. Die Heizrate ist abhängig von der Position der Probe im Ofen beziehungsweise in der Stickstoffkanne. Im Bereich zwischen Ofen und Kanne ist die Heizrate deutlich reduziert. Im Ofen und in der Kanne wird die Heizrate durch den jeweils herrschenden Temperaturgradienten bestimmt. An den Umkehrpunkten nimmt die Heizrate entsprechend ab und wird nur durch die mit der Wärmekapazität der Probe verbundene thermische Trägheit bestimmt. Diese thermische Trägheit ist Ursache für eine geringe Hysterese zwischen Aufheiz- und Abkühlvorgang. Deutlich erkennbar ist diese Hysterese bei Betrachtung des elektrischen Widerstandes in Abhängigkeit von der Temperatur.

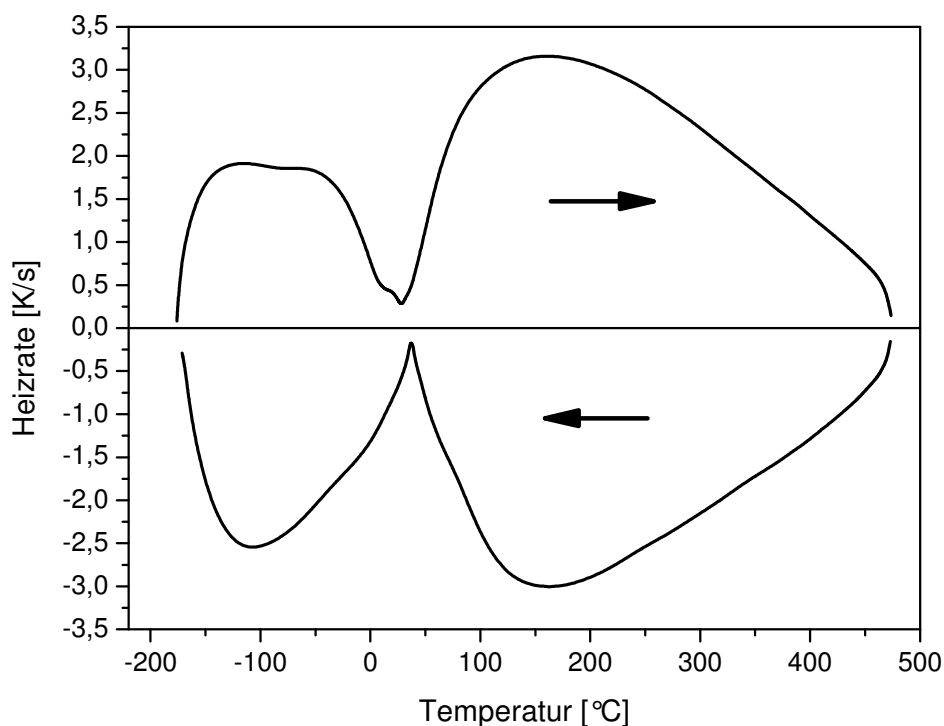


Abb. 5.15: Heiz- bzw. Kühlrate als Funktion der Temperatur. Im Bereich zwischen Rohrofen und Stickstoffkanne sowie an den Umkehrpunkten ist die Heizrate reduziert.

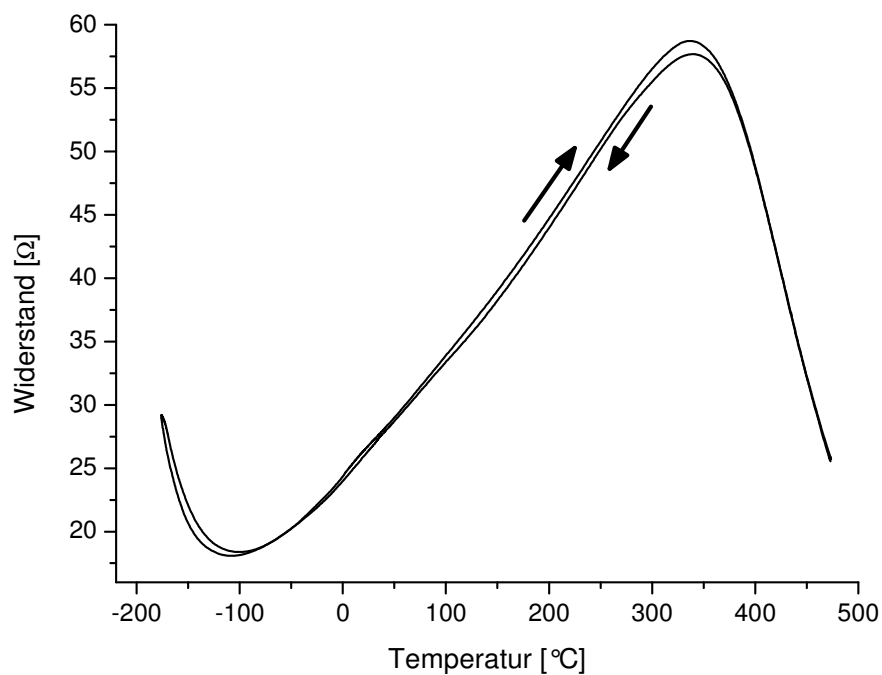


Abb. 5.16: Typischer Verlauf des Widerstandes in Abhängigkeit von der Temperatur mit geringer Hysterese zwischen Aufheiz- und Abkühlvorgang.

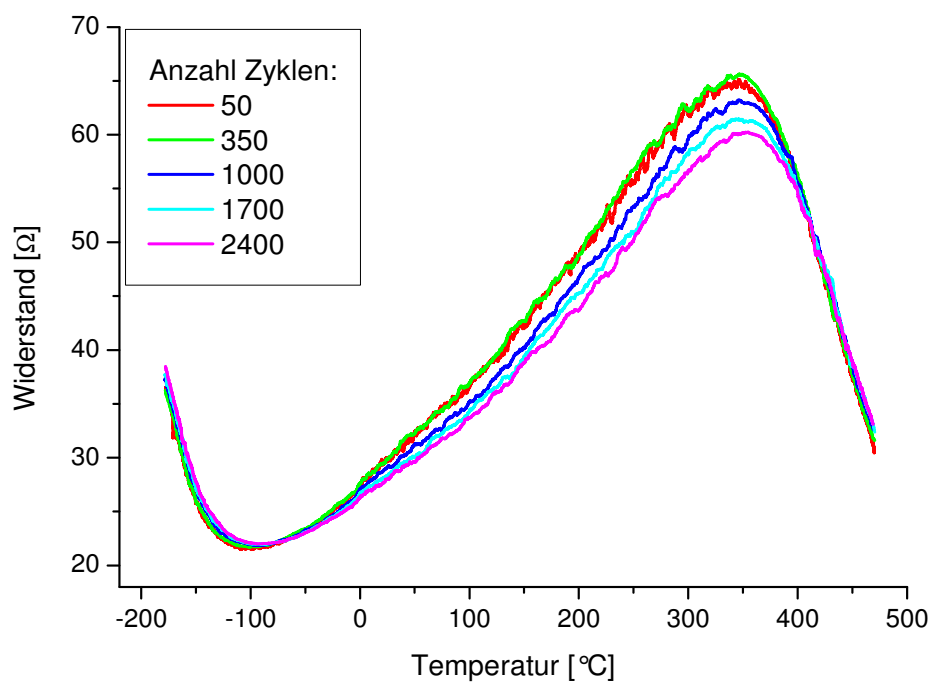


Abb. 5.17: Temperaturverlauf des Widerstandes nach der jeweils angegebenen Zyklenzahl.

Ein beispielhafter Verlauf des Widerstandes ist in Abb. 5.16 dargestellt. Für die vergleichende Darstellung der Änderung des elektrischen Widerstandes im Verlauf der Zyklisierung wurden die Messwerte der Aufheizphase betrachtet. Der elektrische Widerstand setzt sich zusammen aus dem spezifischen Widerstand des Halbleiters ($0,2 \Omega\text{cm}$ bei RT) und dem Kontaktwiderstand. Da sich der spezifische Kontaktwiderstand, wie im vorangegangenen Abschnitt erläutert, über den gesamten Temperaturverlauf nur wenig ändert, wird der gemessene Widerstand wesentlich vom spezifischen Widerstand des Siliziums bestimmt (vgl. Abb. 5.5).

Abb. 5.17 zeigt die Änderung des gemessenen Widerstandes nach 350, 1000, 1700 und 2400 Temperaturzyklen im Temperaturbereich von -180°C bis 460°C . Nach den ersten 350 Zyklen wurde so gut wie keine Änderung des Widerstandes beobachtet. Nach weiteren 650 Zyklen und darüber hinaus wird eine stetige Abnahme des Widerstandes im Temperaturbereich zwischen ungefähr 0 und 400°C beobachtet.

Die Abnahme des Widerstandes ist mit einer geringfügigen Verschiebung des Maximums zu höheren Temperaturen hin verbunden, was auf eine Zunahme der Dotierungskonzentration schließen lässt, da dann der intrinsische Bereich bei entsprechend höherer Temperatur sichtbar wird. Die beobachtete Widerstandsänderung kann mit der Änderung des spezifischen Widerstandes des Siliziums durch die Bildung thermischer Donatoren verstanden werden. Wie im vorangehenden Abschnitt beschrieben, werden bei Temperaturen oberhalb etwa 350°C thermische Donatoren gebildet, die den spezifischen Widerstand des Siliziums reduzieren (vgl. Abb. 5.10). Durch die relativ kurze Verweildauer bei Temperaturen oberhalb 350°C ist die Änderung nach 2400 Zyklen noch relativ gering. Die Probe war etwa 1 bis 1,5 Minuten pro Zyklus, also insgesamt 40 bis 60 Stunden Temperaturen von mehr als 350°C ausgesetzt. Die Annahme, dass die Bildung von thermischen Donatoren die Widerstandsänderung verursacht haben wird gestützt durch die Erfahrung, dass bei Proben, die nur bis maximal 300°C zyklisiert wurden, keine nennenswerte Änderung des Widerstandes festgestellt wurde.

Aufgrund der Tatsache, dass keine wesentliche Zunahme des Widerstandes über den gesamten Temperaturbereich im Verlauf der thermischen Wechselversuche, sowie bei der optischen Kontrolle der zyklisierten Kontakte keine erkennbare Schädigung feststellbar waren, kann davon ausgegangen werden, dass die für ein Risswachstum benötigte kritische Spannung bei dieser Kontaktkonfiguration nicht erreicht wird. Selbst bei einer

relativ hohen mittleren Heiz- und Abkühlrate von etwa 1,4 K/s, und maximal größer 3 K/s, weisen die Kontakte über einen weiten Temperaturbereich von etwa $-180\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ eine sehr gute thermomechanische Stabilität auf.

5.1.5 Zusammenfassende Bewertung des Si-W-Kontaktsystems

Für die Kontaktierung eines hochempfindlichen Halbleitersensors zur Anwendung in einem DSC-Analysegerät wurden spezielle Einzelkontakte zwischen Silizium und einem Standardthermoelement entwickelt, die über einen großen Einsatztemperaturbereich von $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ elektrisch und thermomechanisch stabil sein müssen. Als Kontaktmaterial wurde Wolfram ausgewählt, das zwei stabile Silizide bildet und eine relativ geringe Barrierenhöhe auf Silizium aufweist. Der thermische Ausdehnungskoeffizient von Silizium und Wolfram unterscheiden sich über einen weiten Temperaturbereich kaum, was zu der sehr guten thermomechanischen Stabilität des Kontaktsystems beigetragen hat.

Mit dem Laserschweißverfahren konnte eine Methode zur Herstellung dieser speziellen Einzelkontakte gefunden werden, die entscheidende Vorteile gegenüber mikrotechnische Verfahren bietet. Die Thermoelemente konnten mit einer außerordentlich hohen mechanischen Festigkeit mit dem Halbleiter verbunden werden. Mit der im Vergleich zu Dünnschichtsystemen sehr dicken Diffusionsbarriere aus Wolfram konnten langzeitstabile Kontakte hergestellt werden, die über einen langen Zeitraum bei Temperaturen von bis zu $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ eingesetzt werden können. Die Diffusionswege sind bei diesem Kontaktsystem vergleichsweise lang. Als besonders vorteilhaft hat sich die Agglomeration von Dotierungselementen im unmittelbaren Kontaktbereich während dem Laserschweißprozess herausgestellt. Dadurch konnten ohne zusätzliche aufwendige Dotierungsprozesse auch auf gering dotiertem Halbleitermaterial ohmsche Kontakte mit relativ geringen Kontaktwiderständen hergestellt werden. Die Dotierung des Kontaktbereiches war so hoch, dass der Tunnelprozess dominierte und der Kontaktwiderstand über den gesamten Einsatztemperaturbereich nahezu konstant gering war.

5.2 Kontaktierung von Eisendisilizid

Es gibt bisher nur relativ wenige Veröffentlichungen zur Kontaktierung von Eisendisilizid [69], [159]. Die in der Literatur beschriebenen Kontaktierungsmethoden dienen dabei hauptsächlich der Herstellung großflächiger Kontakte für Thermogeneratoranwendungen sowie der Verbindung von p-leitendem und n-leitendem FeSi_2 . Es werden Ansätze zur Herstellung thermisch langzeitstabiler Kontakte mit silberhaltigen Hochtemperaturloten beschrieben. Bei der Kontaktierung von hoch dotiertem FeSi_2 wurden Kontaktwiderstände im Bereich von $3 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}^2$ gemessen. Zur Überprüfung des Alterungsverhaltens wurden die Proben über einen Zeitraum von 171 Stunden bei einer Temperatur von 750°C gelagert. Es wurde eine geringfügige Zunahme des Kontaktwiderstandes auf etwa $6,5 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}^2$ beobachtet. Bei der Verwendung von Eisendisilizid zur Herstellung optoelektronischer Bauelemente oder für Dünnschichtsolarzellen verwendet man in der Regel gesputterte Aluminiumschichten als Kontaktmaterial, die auf hochdotiertem FeSi_2 ohmsche Kontakte bilden [85].

In den folgenden Kapiteln wird die Kontaktierung von aluminiumdotiertem ($\text{FeAl}_{0,06}\text{Si}_{1,95}$, p-leitend) und kobaltdotiertem ($\text{Fe}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{Si}_2$, n-leitend), heiß gepresstem Eisendisilizid mit einem PtRh Thermoelement (Typ B) beschrieben. Der relativ große Absorptionskoeffizient von etwa 10^7 cm^{-1} von FeSi_2 für die verwendete Laserwellenlänge und die damit verbundenen auftretenden sehr hohen Temperaturgradienten sowie die relativ poröse Struktur des heiß gepressten Materials können leicht zu Rissen und Materialabplatzungen während des Laserschweißens führen. Um dies zu verhindern, wurde der in Abschnitt 4.1.2.2 beschriebene Schweißprozess angewendet, bei dem das Thermoelement in Kontakt mit der Probe gebracht und die Thermoelementschweißperle mit einem einzigen Laserpuls geschmolzen wird, wodurch eine feste Verbindung zwischen dem Thermoelement und dem Eisendisilizid erzeugt wird. Zudem konnte durch eine geeignete Pulsformung der Schweißprozess optimiert werden.

5.2.1 Mikrostruktur

Abbildung 5.18 zeigt die Rückstreuelektronenaufnahme einer Schnittebene durch einen FeSi_2 -PtRh Kontakt senkrecht zu Waferoberfläche. Die Bilder a) und b) zeigen einen

lasergeschweißten Kontakt zwischen einem PtRh-Thermoelement und einer undotierten FeSi₂-Probe. Entsprechende Kontakte auf Aluminium- bzw. Kobalt-dotiertem FeSi₂ zeigen die Abb. 5.18 c) bis f). Das PtRh Thermoelement wird hier hell abgebildet. Die dunklen Bereiche bestehen im Wesentlichen aus FeSi₂. Poren und Mikrorisse in dem heißgepresstem Material sind gut erkennbar.

Die auf unterschiedlich dotiertem Material lasergeschweißten Kontakte weisen eine sehr ähnliche Mikrostruktur auf. Man erkennt eine etwa 10 bis 20 µm breite Reaktionszone zwischen dem Thermoelement und den Eisendisilizidproben mit einer mehr oder weniger ausgeprägten zellularen Struktur aus gelöstem Platin und Rhodium und FeSi₂-Inseln. Man kann dunkler erscheinende Strukturen im Randbereich des PtRh-Thermoelementes sehen, was auf eine Diffusion von Eisen und Silizium in das Thermoelement schließen lässt. Die etwas unterschiedliche Ausprägung der Strukturen bei den verschiedenen Proben hängt dabei von der unterschiedlich starken Einwirkung der Laserstrahlung bzw. der Lage des Laserfokus ab, so dass die Temperaturverteilung im Grenzbereich zwischen der FeSi₂-Probe und dem PtRh-Thermoelement unterschiedlich ausgeprägt und dadurch verschiedene Aufheiz- und Abkühlverhältnisse geschaffen werden. Zudem muss man davon ausgehen, dass unterschiedliche Schnittebenen der Querschliffe betrachtet werden.

Anhand von EDX-Punkt- und Linienanalysen im Grenzbereich der Kontakte wurde die chemische Zusammensetzung untersucht. Durch die sehr feine zellulare Struktur und damit relativ geringen Größe der einphasigen Gebiete ist die Wahrscheinlichkeit groß, dass das Informationsgebiet einer Punktanalyse Bereiche zweier benachbarter Körner enthält und damit eine integrale Zusammensetzung liefert, die keine der Phasen beschreibt, sondern dazwischen interpoliert. Dies ist bei der Interpretation der Ergebnisse zu berücksichtigen. In den etwas dunkler erscheinenden Bereichen im Thermoelement (siehe Abb. 5.18b) konnte ein gegenüber der normalen Zusammensetzung der Thermoelementlegierung erhöhter Anteil von Rhodium nachgewiesen werden. Die hell dargestellten zellularen Strukturen im FeSi₂ zeigen dagegen einen erhöhten Platinanteil; der Rhodiumanteil nahm mit zunehmendem Abstand von der Grenzfläche zwischen Thermoelement und Eisendisilizid ab. Zwischen den hellen Einlagerungen im FeSi₂ konnte im Wesentlichen Silizium und Eisen nachgewiesen werden, jedoch auch etwas Platin und Rhodium. Aufgrund der sehr feinen Struktur ist, wie schon erwähnt, eine genaue Phasenanalyse in diesem Bereich schwierig und nicht eindeutig.

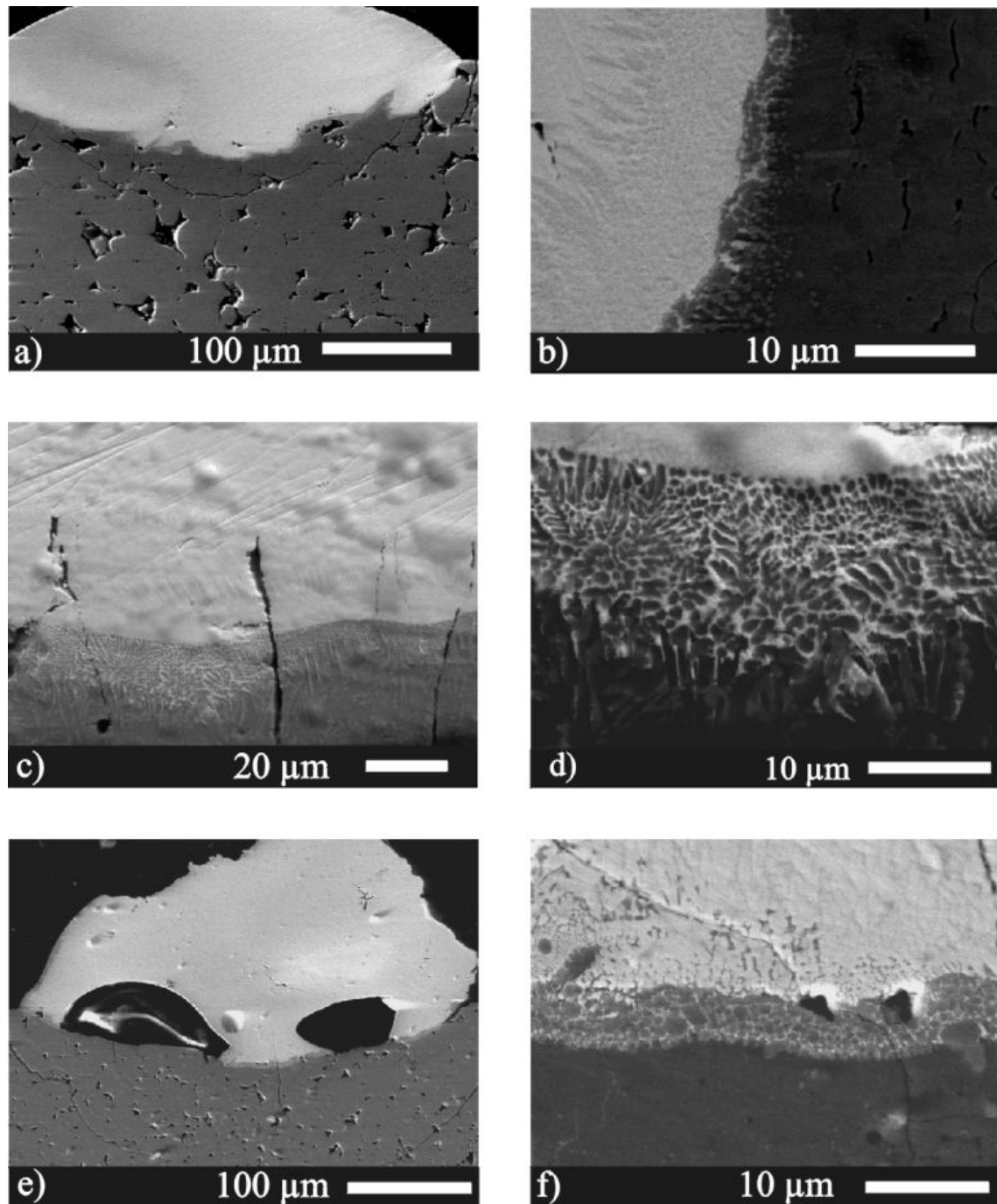


Abb. 5.18: Rückstreuelektronenbilder von PtRh-Kontakten auf FeSi₂:
a) und b) FeSi₂ undotiert; c) und d) FeSi₂:Al; e) und f) FeSi₂:Co

5.2.2 Elektrische Eigenschaften

Zur Messung des spezifischen Kontaktwiderstandes sowie des spezifischen Widerstandes des Halbleitermaterials wurde wieder eine Vier-Punkt-Methode angewandt. Die Messungen erfolgten in einem Muffelofen im Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur und 800 °C. Die Kontaktfläche wurde mit Hilfe von Rasterelektronenmikroskopaufnahmen von Querschliffen durch mehrere Kontakte abgeschätzt. Wie schon bei der Kontaktierung von Silizium verursacht diese relativ grobe Abschätzung den größten Fehler bei der Bestimmung des spezifischen Kontaktwiderstandes. Der Kontaktdurchmesser wurde mit 300 bis 400 µm abgeschätzt.

Die Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes von $\text{FeAl}_{0,06}\text{Si}_{1,95}$, sowie der spezifische Kontaktwiderstand zwischen der Eisendisilizidprobe und den PtRh-Thermoelementen (Thermoelement Typ B) im Temperaturbereich zwischen etwa 20 °C und 800 °C sind in Abb. 5.19 dargestellt. Die entsprechenden Ergebnisse für die kobalt-dotierte Probe ($\text{Fe}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{Si}_2$) sind in Abb. 5.20 zu sehen. Es sind die nach 20 Stunden Tempern bei 800 °C ermittelten Werte aufgetragen, da schon beim ersten Aufheizvorgang auf 800 °C eine deutliche Änderung des spezifischen Kontaktwiderstandes festgestellt wurde (vgl. folgenden Abschnitt). Bei der weiteren Alterung ändert sich der Temperaturverlauf des spezifischen Kontaktwiderstandes nur noch geringfügig, so dass die Darstellung nach 20 Stunden Tempern den typischen Temperaturverlauf des spezifischen Kontaktwiderstandes wiedergibt. Die Änderung nach kurzzeitigem Tempern ist vermutlich auf das Auflösen beim Laserschweißen erzeugter metastabiler Phasen zurückzuführen.

Beispielsweise kann prozessbedingt, durch die rasche Erstarrung des Halbleiters beim Laserschweißen, im Kontaktbereich ein relativ großer Anteil an metallischer α -Phase des Systems Fe-Si enthalten sein. Es ist bekannt, dass durch die Einwirkung von Laserpulsen mit einer Wellenlänge von 1,06 µm oberflächennahe Bereiche des Halbleiters in die metallische Hochtemperaturphase ($\alpha\text{-Fe}_2\text{Si}_5$) umgewandelt werden können. Dies wurde auch als Möglichkeit zur Herstellung ohmscher Kontakte auf halbleitendem $\beta\text{-FeSi}_2$ untersucht [87]. Das Fe-Si Phasendiagramm weist zwei als Eisendisilizid bezeichnete Phasen auf, eine metallische Hochtemperaturphase ($\alpha\text{-Fe}_2\text{Si}_5$) und eine halbleitende Tieftemperaturphase ($\beta\text{-FeSi}_2$). Oberhalb 860 °C erfolgt die Bildung von $\beta\text{-FeSi}_2$

vorzugsweise über die peritektische Umwandlung $\alpha + \varepsilon \rightarrow \beta$, unterhalb dominiert die eutektische Reaktion $\alpha \rightarrow \beta + \text{Si}$ gemeinsam mit $\varepsilon + \text{Si} \rightarrow \beta$. Durch Tempern eines Kontaktes unterhalb 800 °C erfolgt demnach eine Umwandlung von der metallischen Hochtemperaturphase in die halbleitende Phase $\beta\text{-FeSi}_2$, was sich auf die Kontakteigenschaften auswirken kann. Eine deutliche Änderung des Kontaktwiderstandes wurde beim ersten Aufheizen der Proben nach der Kontaktierung oberhalb etwa 600 °C beobachtet.

FeSi₂:Al

Der spezifische Widerstand der aluminiumdotierten Eisendisilizidprobe steigt, wie aus Abb. 5.19 ersichtlich, im Temperaturbereich zwischen 20 °C und etwa 600 °C an. In diesem Temperaturbereich sind bereits alle Störstellen des relativ hoch dotierten Halbleiters angeregt (Störstellenerschöpfung). Die mit der Temperatur zunehmende Phononenstreuung führt zu einer Reduzierung der Ladungsträgerbeweglichkeit und damit zu einem Anstieg des spezifischen Widerstandes. Oberhalb etwa 600 °C wird der intrinsische Leitungsbereich zunehmend sichtbar. Der spezifische Widerstand nimmt mit steigender Temperatur rasch ab.

Der spezifische Kontaktwiderstand der PtRh - FeAl_{0,06}Si_{1,95} Kontakte ändert sich im Temperaturbereich zwischen 20 °C und 600 °C kaum. Er liegt etwa im Bereich von etwa $2 \cdot 10^{-4} \Omega\text{cm}^2$. Aufgrund der relativ hohen Dotierung des FeAl_{0,06}Si_{1,95} mit einer Ladungsträgerdichte von etwa $5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ bei Raumtemperatur [160] kann man davon ausgehen, dass die Potentialbarriere relativ schmal und die elektrischen Eigenschaften des Kontaktes überwiegend durch den Tunneleffekt bestimmt werden. Ein geringer Anstieg des Kontaktwiderstandes im Temperaturbereich zwischen 100 °C und 600 °C lässt auf eine geringfügige Zunahme der effektiven Tunnelmasse schließen.

Mit einsetzender intrinsischer Leitung nimmt der spezifische Kontaktwiderstand bei wachsendem Tunnelstrom mit steigender Temperatur deutlich ab. Die intrinsische Ladungsträgerdichte beträgt bei 700 °C etwa $8 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, bei 800 °C etwa $1,5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Dies deutet darauf hin, dass die in Referenz [160] mittels Hallmessung ermittelte extrinsische Ladungsträgerdichte von etwa $5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ etwas höher als die tatsächliche Trägerdichte ist. Effekte, die zur Messung eines „zu kleinen“ Hallkoeffizienten führen wurden bei der Bestimmung der extrinsischen Ladungsträgerdichte nicht berücksichtigt,

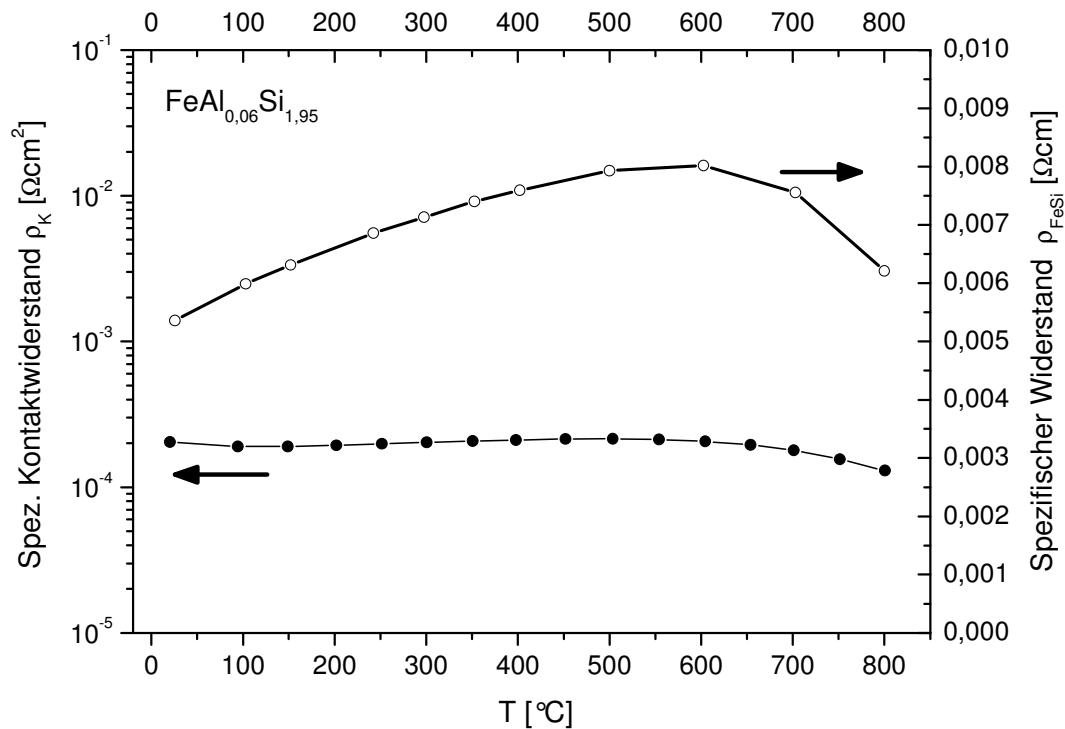


Abb. 5.19: Spezifischer Widerstand von $\text{FeSi}_2\text{:Al}$ und spezifischer Kontaktwiderstand eines $\text{PtRh-FeSi}_2\text{:Al}$ Kontaktes als Funktion der Temperatur.

so dass eine scheinbar höhere Ladungsträgerdichte berechnet wurde. So können z.B. linienförmige oder flächenhafte metallische Einlagerungen im Halbleiter Kurzschlüsse verursachen, so dass ein zu kleiner Hallkoeffizient gemessen wird.

Anhand der mikrostrukturellen Analyse muss man davon ausgehen, dass ein nicht unerheblicher Anteil von Platin und Rhodium an der Grenzfläche des Metall-Halbleiter-Kontaktes in den Halbleiter eingebaut wurden. Sowohl Platin als auch Rhodium bilden Donatorstörstellen in FeSi_2 und könnten sich somit negativ auf die elektrischen Eigenschaften der Kontakte auf dem p-leitenden Halbleiter auswirken. Bei einer „idealen“ Grenzfläche wäre gegebenenfalls ein geringerer Wert für den spezifischen Kontaktwiderstandes erreicht worden. Eine weiterführende Diskussion erfolgt im Abschnitt 5.2.3.

FeSi₂:Co

Bei dem sehr hoch dotiertem Fe_{0,95}Co_{0,05}Si₂ wird im gesamten Temperaturbereich eine Abnahme des spezifischen Widerstandes der Probe beobachtet (siehe Abb. 5.20). In einem Temperaturbereich von 20 °C bis 300 °C wird eine signifikante Verringerung des spezifischen Widerstandes festgestellt. Wie in Referenz [160] für den Temperaturbereich von 10 K bis 340 K beschrieben, ist die Abnahme des spezifischen Widerstandes weniger auf eine Zunahme der Ladungsträgerdichte, sondern auf eine Erhöhung der Ladungsträgerbeweglichkeit zurückzuführen. Die Ladungsträgerdichte dieses Materials, welche mittels Hallmessungen bestimmt wurde, liegt im Bereich von etwa $1 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ und bleibt im gesamten Temperaturbereich von 10 bis 340 K nahezu konstant. Die Ladungsträgerbeweglichkeit ist bei diesem Material äußerst gering und liegt bei Raumtemperatur im Bereich von nur etwa $0,5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Ein entsprechendes Verhalten der spezifischen Leitfähigkeit wurde schon früher an Kobalt-dotiertem FeSi₂ bei Messungen bis zu einer Temperatur von 1200 K beobachtet [23].

Zur Erklärung des beobachteten Verhaltens von Ladungsträgerdichte und Ladungsträgerbeweglichkeit werden in Referenz [160] die Störbandleitung und Polaronenleitung diskutiert. Aufgrund der sehr hohen Dotierung können die Störstellen nicht mehr als isoliert betrachtet werden; sie treten durch eine Überlappung ihrer Wellenfunktionen miteinander in Wechselwirkung und können Ladungsträger austauschen. Die Störstellen-terme sind nicht mehr scharf lokalisierte Zustände, sondern bilden ein mehr oder weniger schmales Band. Dieses Band verleiht dem Material eine metallische Komponente zum Ladungstransport, so dass auch bei sehr tiefen Temperaturen eine endliche Leitfähigkeit beobachtet wird. Elektronen in einem Störband besetzen keine über den gesamten Kristall ausgedehnten Bloch-Zustände, sie sind vielmehr in der Umgebung der Störstelle lokalisiert und gehen durch sogenannte Hopping-Prozesse (Tunneleffekt) von einer Störstelle zur nächsten über.

Die beobachtete relativ geringe Beweglichkeit kann auch mit Polaronenleitung erklärt werden, was in verschiedenen Veröffentlichungen zu hochdotiertem FeSi₂ diskutiert wurde [23], [69], [137], [120]. In polaren Gittern können freie Ladungsträger das Gitter in seiner Umgebung polarisieren und „schleppen“ die Polarisationswolke bei ihrer Bewegung mit. Dadurch wird die Beweglichkeit stark reduziert. Je nach räumlicher

Ausdehnung der gitterverzerrenden Polarisationswirkung unterscheidet man unterschiedlich große Polaronen.

Die Zunahme der spezifischen Leitfähigkeit kann durch hoppingaktivierte Leitung mit steigender Temperatur begründet werden. Unter der Annahme dass alle Donatoren angeregt sind, kann die Leitfähigkeit wie folgt beschrieben werden [23]:

$$\sigma T = e N_D M e^{-E/kT} \quad (5.1)$$

Hierbei sind N_D die Dotierungskonzentration und E die Aktivierungsenergie für den Hoppingprozess. M ist ein konstanter Faktor, der von der Temperatur und der Dotierungskonzentration unabhängig ist. Für sehr hoch dotiertes FeSi_2 ermittelten Birkholz und Schelm Aktivierungsenergien im Bereich von $E = 0,06 \text{ eV}$ [23].

Oberhalb etwa 650°C wird, wie schon bei der Aluminium-dotierten Probe, eine etwas stärkere Abnahme des spezifischen Widerstandes beobachtet, was gegebenenfalls auf einen zunehmenden Einfluss intrinsischer Leitung schließen lässt.

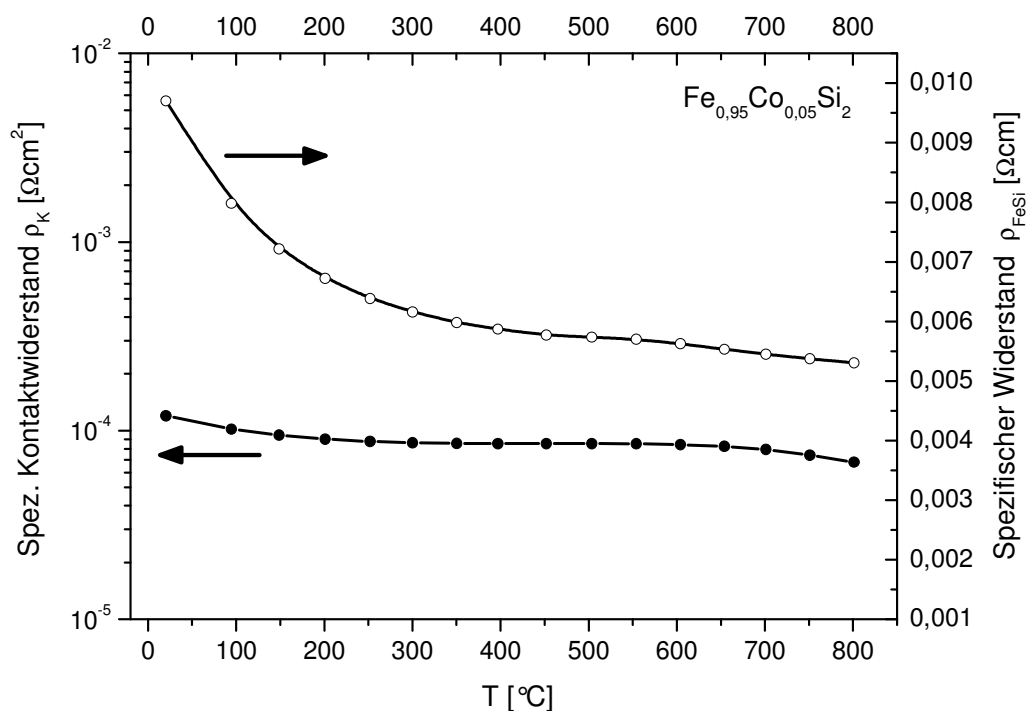


Abb. 5.20: Spezifischer Widerstand von $\text{FeSi}_2\text{:Co}$ und spezifischer Kontaktwiderstand eines PtRh- $\text{FeSi}_2\text{:Co}$ Kontaktes als Funktion der Temperatur.

Der spezifische Kontaktwiderstand ändert sich, ähnlich wie im Fall der PtRh-Kontakte auf Aluminium-dotiertem FeSi_2 , über den gesamten Temperaturbereich nur wenig. Er liegt in einem weiten Temperaturbereich bei etwa $8 \cdot 10^{-5} \Omega\text{cm}^2$. Man kann auch hier wieder, aufgrund der sehr hohen Dotierung, von einem vorherrschenden Tunneleffekt ausgehen. Im Temperaturbereich zwischen 20°C und 300°C nimmt der spezifische Kontaktwiderstand in Korrelation zur Reduzierung des spezifischen Widerstandes des Halbleiters geringfügig ab. Die Zunahme der Ladungsträgerbeweglichkeit wirkt sich hier günstig auf die Tunnelwahrscheinlichkeit aus. Nach Gleichung 2.10 hängt der Kontaktwiderstand exponentiell von der effektiven Ladungsträgermasse $\sqrt{m^*}$ ab. Bei Abnahme der effektiven Elektronenmasse verringert sich entsprechend der Kontaktwiderstand. Die vermutlich geringfügige aber kontinuierliche Zunahme der Ladungsträgerbeweglichkeit im Temperaturbereich zwischen 300°C und 650°C mit steigender Temperatur und die Zunahme der effektiven Tunnelmasse kompensieren sich in ihrem Einfluss auf den Kontaktwiderstand weitgehend. Dies drückt sich in einem nahezu gleichbleibenden spezifischen Kontaktwiderstand im Temperaturbereich zwischen 300 und 650°C aus. Wie schon bei der Aluminium-dotierten Probe beobachtet, nimmt der spezifische Kontaktwiderstand im oberen Temperaturbereich oberhalb etwa 650°C ab. Intrinsische Leitungsprozesse tragen hier zu einer Verringerung des spezifischen Widerstandes und des spezifischen Kontaktwiderstandes bei.

5.2.3 Alterung unter Temperaturbelastung

5.2.3.1 Mikrostruktur

Nach 650 Stunden Tempern bei einer Temperatur von 800°C konnte, insbesondere bei der $\text{FeSi}_2\text{:Al}$ Probe, eine sichtbare Veränderung der Proben- und Kontaktoberfläche festgestellt werden. Wie aus Abb. 5.21 ersichtlich, ist die anfangs blank geschliffene Probenoberfläche nach dem Tempern sehr matt und grau (vgl. mit Abb. 4.6). Am Kontakt zwischen PtRh-Thermoelement und $\text{FeSi}_2\text{:Al}$ deutet eine farbliche Veränderung auf eine Reaktion zwischen dem Probenmaterial und dem Kontaktmaterial hin. Bei PtRh-Kontakten auf Kobalt-dotiertem FeSi_2 wurden derartig offensichtliche Änderungen

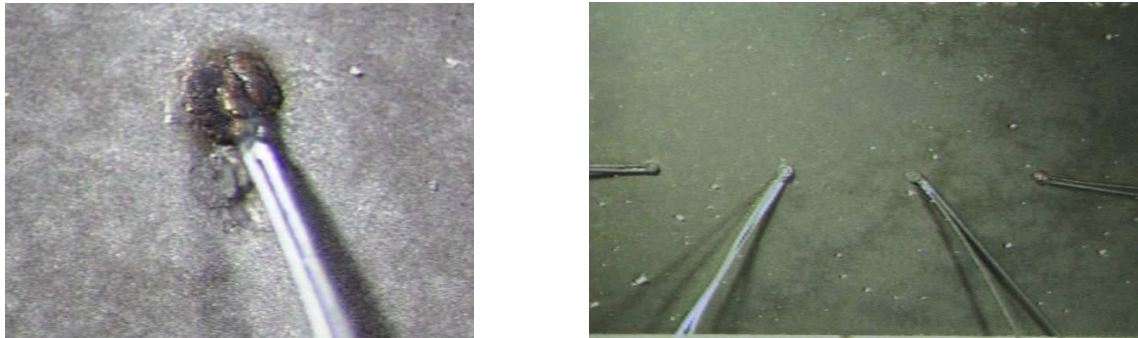


Abb. 5.21: PtRh –Kontakte auf FeSi₂:Al nach 650 Stunden Tempern bei 800 °C.

Deutlich erkennbar sind die farbliche Veränderung der Schweißperle im Kontaktbereich zum FeSi₂ sowie der Probenoberfläche.

nicht beobachtet. Es wurden Querschliffe angefertigt, um eine Änderung der Mikrostruktur nach dem Tempern zu untersuchen. Die Abbildungen 5.22a und 5.22b zeigen eine Rückstreuелеktronenaufnahme einer Schnittebene durch einen PtRh-Kontakt auf Aluminium-dotiertem FeSi₂ senkrecht zur Probenoberfläche, die Abb. 5.22c und 5.22d für einen entsprechenden Kontakt auf Kobalt-dotiertem FeSi₂ nach 650 Stunden Tempern bei 800 °C.

FeSi₂:Al

Beim Kontakt zwischen FeAl_{0,06}Si_{1,95} und PtRh-Thermoelement erkennt man nach 650 Stunden Tempern bei 800 °C eine signifikante Änderung der Mikrostruktur gegenüber dem ungealterten Zustand. Die unterschiedlichen Graustufen im Rückstreuелеktronenbild lassen auf eine starke Diffusion zwischen Kontaktmaterial und FeSi₂ sowie die Bildung verschiedener Reaktionsprodukte schließen. Anhand von EDX-Punktanalysen der verschiedenfarbigen Bereiche konnte der Phasenbestand im Wesentlichen geklärt werden. Durch die relativ geringe Größe der einphasigen Gebiete, insbesondere beim Aluminium-dotiertem FeSi₂, ist die Wahrscheinlichkeit groß, dass das Informationsgebiet einer Punktanalyse Bereiche zweier benachbarter Körner enthält und damit eine integrale Zusammensetzung liefert, die keine der Phasen beschreibt, sondern dazwischen interpoliert. Dies ist bei der Interpretation der Ergebnisse zu berücksichtigen.

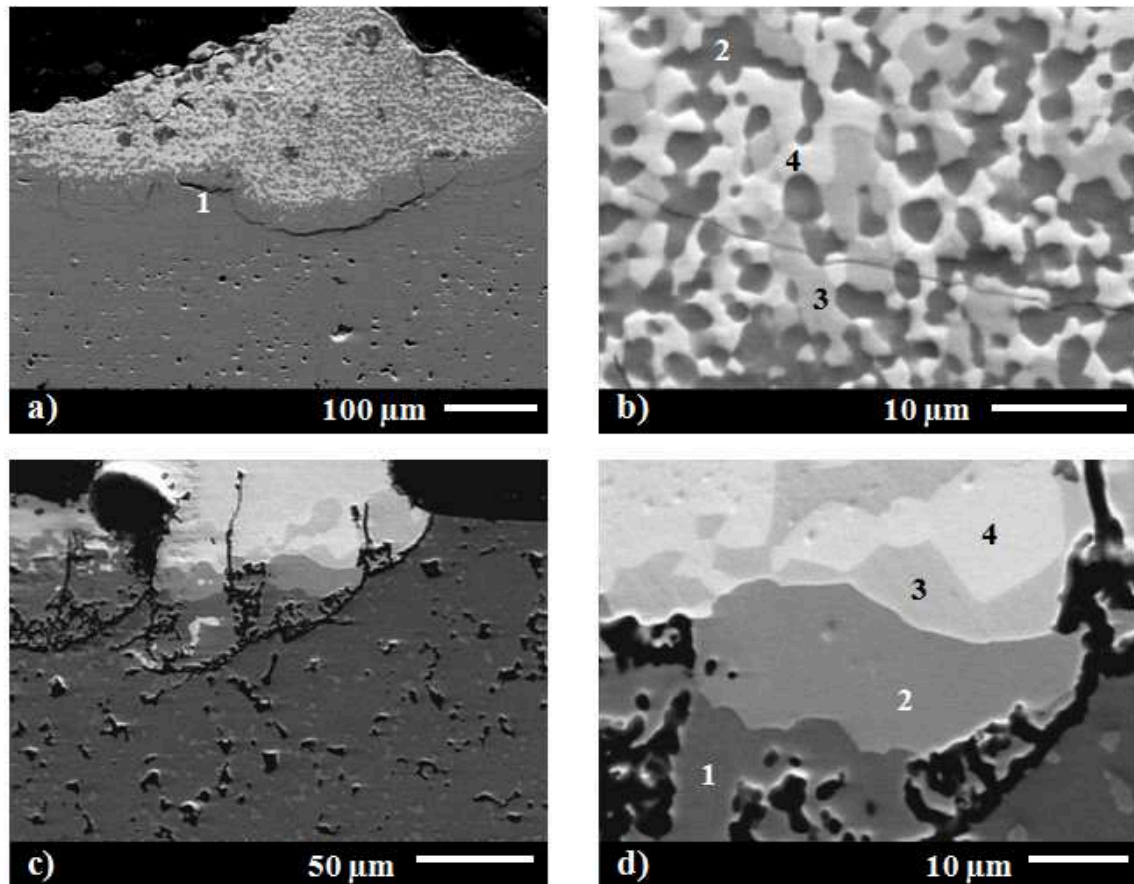


Abb. 5.22: Rückstreuerelektronenbilder von PtRh – Kontakten auf $\text{FeSi}_2\text{:Al}$ (Bilder a und b) sowie auf $\text{FeSi}_2\text{:Co}$ (Bilder c und d) nach 650 Stunden Tempern bei 800 °C. Schliffbilder senkrecht zur Probenoberfläche. Erläuterungen zu den nummerierten einphasigen Bereichen (1 bis 4) im Text.

Tab. 5.2: Phasenbestand im Kontaktbereich von $\text{FeAl}_{0,06}\text{Si}_{1,95}$ und PtRh - Thermoelement nach 650 Stunden Lagerung bei 800 °C. Die Bereiche 1 bis 4 sind in Abbildung 5.22a und 5.22b markiert.

Element	Bereich 1 Verteilung [at%]	Bereich 2 Verteilung [at%]	Bereich 3 Verteilung [at%]	Bereich 4 Verteilung [at%]
Si	64.2	62,2	3	3,8
Fe	35.1	32,7	1	3,0
Al	0.84	3,45	60	60
Pt	-	0,98	5	28,7
Rh	-	0,66	28	4
Phasenbestand	$\text{FeAl}_{0,06}\text{Si}_{1,95} + \text{FeSi}_2$	$\text{FeAl}_{0,06}\text{Si}_{1,95}$	Al_5Rh_2	Al_2Pt

In Tabelle 5.2 sind die Ergebnisse der EDX-Analysen zur Bestimmung der Materialzusammensetzung der in Abb. 5.22a und 5.22b bezeichneten Phasengebieten 1 bis 4 dargestellt. In der untersten Zeile ist der wahrscheinlichste Phasenbestand angegeben.

Der Kontaktbereich, insbesondere das PtRh-Kontaktmaterial, weist eine deutlich veränderte Struktur auf. Man findet Inseln mit einem Durchmesser von einigen wenigen μm bestehend aus AlRh-Phasen (Bereich 3) und AlPt-Phasen (Bereich 4) sowie darin eingeschlossene Bereiche die vorwiegend aus $\text{FeAl}_{0,06}\text{Si}_{1,95}$ gebildet werden (Bereich 2). Bereich 1 beschreibt das Gebiet unmittelbar unterhalb des Kontaktes und entspricht der Zusammensetzung des Halbleitermaterials, jedoch mit einem etwas geringeren Aluminiumanteil als der ursprünglichen stöchiometrischen Zusammensetzung. Weder Platin noch Rhodium konnten im diesem Bereich nachgewiesen werden. Der verringerte Anteil an Aluminium im Bereich 1 weist, zusammen mit der Bildung von Aluminium-Rhodium- sowie Aluminium-Platin-Phasen, auf eine signifikante Aluminiumdiffusion in den Kontaktbereich hin.

Die starke strukturelle Änderung und Diffusion dürfte durch den relativ geringen Schmelzpunkt von Aluminium sowie durch relativ geringe Bildungstemperaturen aluminiumreicher AlRh- und AlPt-Phasen begünstigt worden sein. Trotz des relativen geringen Anteils Aluminium in der FeSi_2 -Probe könnte das Aluminium für eine beschleunigte Reaktion im Kontaktbereich mit starker Veränderung der Mikrostruktur bei der Lagerung bei $800\text{ }^\circ\text{C}$ verantwortlich sein. Bei früheren Alterungsuntersuchungen an entsprechendem Material $\text{FeAl}_{0,06}\text{Si}_{1,95}$ wurde festgestellt, dass ein Teil der Aluminiumdotierung während einer Lagerung bei $800\text{ }^\circ\text{C}$ entlang von Grenzflächen diffundiert, oxidiert und somit elektrisch inaktiv wird [160].

Eine Diffusion von Platin und Rhodium ins FeSi_2 , begünstigt durch die relativ große Anzahl von Fehlstellen und Grenzflächen im heiß gepressten Material, kann nicht ausgeschlossen werden. Aufgrund des hohen Aluminiumanteiles in den Phasenbereichen 3 und 4 muss von einer starken Diffusion der Fremdstoffe Aluminium, Platin und Rhodium in die Eisendisilizidprobe und nachfolgender Reaktion zu AlPt- und AlRh-Verbindungen ausgegangen werden. Die entstandenen Phasengebiete sind relativ klein und über den gesamten Kontaktbereich verteilt. Die Struktur lässt darauf schließen, dass die Umwandlung durch inkohärente Ausscheidung und Keimbildung an Korngrenzen

und Poren, die zahlreich im heiß gepresstem Halbleitermaterial vorhanden sind, abgelau-
fen ist.

FeSi₂:Co

Auch bei der kobaltdotierten Probe ist eine Änderung der Mikrostruktur erkennbar, wenn auch in einem deutlich geringerem Maße als bei der Aluminium-dotierten Probe. Die Interdiffusion von Kontakt- und Probenmaterial ist trotz der hohen Lagerungs-
temperatur von 800 °C relativ gering. Im Grenzbereich zwischen FeSi₂ und PtRh-
Thermoelement kann jedoch die Bildung mehrerer Phasen, erkennbar an den Hellig-
keitsunterschieden im Rückstreuelektronenbild, beobachtet werden.

Mittels EDX-Punktanalysen konnte eine Elementverteilung für die in Abb. 5.22d ge-
kennzeichneten Positionen 1 bis 4 ermittelt werden. Tab. 5.3 zeigt das Ergebnis der
EDX-Analyse und den möglichen Phasenbestand. Bereich 1 entspricht im Rahmen der
Messgenauigkeit der Phase Fe_{0,95}Co_{0,05}Si₂. Weder Platin noch Rhodium konnten im Be-
reich 1 nachgewiesen werden. An den Positionen 2 und 3 werden ein relativ hoher Ei-
senanteil und ein mit der Helligkeit des Rückstreuelektronenbildes zunehmender
Platinanteil festgestellt. Im Bereich 4 ist der Eisenanteil deutlich reduziert, der Anteil an
Silizium dagegen deutlich höher. Hier konnten vorzugsweise Platin, Silizium und ein
erhöhter Rhodium-Anteil nachgewiesen werden. Der vergleichsweise hohe Silizium und
Platinanteil im Bereich 4 lassen auch auf die Bildung von Platinsiliziden schließen. Auch
ein gewisser Anteil Kobalt wurde in allen Bereichen nachgewiesen. Für die Bereiche 2
bis 4 kommen auch ternäre Phasen (Fe-Si-Pt) oder Quaternäre Phasen (Fe-Si-Pt-Rh) in
Betracht.

Während der Hochtemperaturlagerung führen sowohl beim Kontakt zwischen einem
PtRh-Thermoelement und FeSi₂:Al als auch bei FeSi₂:Co diffusionsgesteuerte Phasen-
übergänge zu Umwandlungen mit Konzentrationsänderungen. Es kommt zu Auflösung
oder Ausscheidung von Phasen sowie zum Zerfall und Bildung neuer Phasen durch die
Interdiffusion von Proben- und Kontaktmaterial bei der Lagerung bei 800 °C. Die Mik-
rostrukturuntersuchung deutet darauf hin, dass insbesondere bei der Aluminium-
dotierten Probe eine signifikante Änderung der Kontakteigenschaften zu erwarten ist.
Platin-Rhodium Kontakte auf Kobalt-dotiertem Eisendisilizid zeigen eine offensichtlich

Tab. 5.3: Phasenbestand im Kontaktbereich von $\text{Fe}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{Si}_2$ und PtRh-Thermoelement nach 650 Stunden Lagerung bei 800 °C. Die Bereiche 1 bis 4 sind in Abbildung 5.22d markiert.

Element	Bereich 1 Verteilung [at%]	Bereich 2 Verteilung [at%]	Bereich 3 Verteilung [at%]	Bereich 4 Verteilung [at%]
Si	64,8	34,4	24,5	45,4
Fe	33,9	57,3	54,6	9,4
Co	1,3	2,4	1,9	2,3
Pt	-	5,3	18,5	35,8
Rh	-	0,5	0,5	7,1
Möglicher Phasenbestand	$\text{Fe}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{Si}_2$	Ternäre Phase: Fe–Si–Pt Quaternäre Phase: Fe–Si–Co–Pt	Ternäre Phase Fe – Si – Pt	Pt-Si Ternäre Phase: Fe – Si – Rh Quaternäre Phase: Fe – Si – Pt – Rh

bessere chemische Beständigkeit bei der Hochtemperaturlagerung bei 800 °C. Jedoch ist auch hier längerfristig bei Einsatztemperaturen von 800 °C mit einer Änderung der Kontakteigenschaften durch Diffusion und Reaktion zwischen Halbleiter und dem Thermoelementmaterial zu rechnen. Reduzierte Einsatztemperaturen können die Lebensdauer der Kontakte jedoch deutlich erhöhen. Im folgenden Abschnitt wird die Änderung der elektrischen Eigenschaften anhand der beobachteten Änderungen der mikrostrukturellen Zusammensetzung diskutiert.

5.2.3.2 Elektrische Eigenschaften

$\text{FeSi}_2\text{:Al}$

In den Abbildungen 5.23 und 5.24 ist der spezifische elektrische Widerstand von $\text{FeAl}_{0,06}\text{Si}_{1,95}$ als Funktion der Temperatur und der Temperdauer bei 800 °C dargestellt. Die Messwerte unterhalb Raumtemperatur wurden Referenz [160] entnommen. Dort wurde das gleiche Probenmaterial verwendet. Die Messungen erfolgten bei dieser Unter-

suchung nach 20 Stunden, 200 Stunden und 800 Stunden Tempern bei 800 °C. Die Messwerte oberhalb Raumtemperatur wurden, wie in Abb. 5.23 angedeutet, nach 20, 140 und 650 Stunden Tempern ermittelt.

Beim Halbleiter $\text{FeAl}_{0,06}\text{Si}_{1,95}$ wird die elektrische Leitfähigkeit im Tieftemperaturbereich zwischen etwa 7 K und 150 K durch metallische Störbandleitung bestimmt [160]. Der relativ geringe elektrische Widerstand bei Temperaturen unterhalb 150 K ist durch die sehr hohe Dotierung des Materials und die dadurch bedingte Bildung eines metallischen Störbandes begründet. Die Ladungsträgerdichte ändert sich bei Temperaturzunahme durch Anregung von Akzeptorstörstellen in das Valenzband nur relativ wenig. Die elektrische Leitfähigkeit des Materials wird überwiegend von der Ladungsträgerbeweglichkeit bestimmt. Oberhalb 150 K nimmt der spezifische Widerstand aufgrund der zunehmenden Streuung an akustischen Phononen und der damit verbundenen Abnahme der Ladungsträgerbeweglichkeit stetig zu. Oberhalb etwa 900 K wird intrinsische Leitung in einer deutlichen Reduzierung des spezifischen Widerstandes sichtbar.

Die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit im Alterungsverlauf kann einerseits durch eine Strukturausheilung des heiß gepressten Materials und einer damit verbundenen Zunahme der Ladungsträgerbeweglichkeit und zum anderen durch einen Verlust an Ladungsträgern, nachgewiesen durch Hallmessungen, begründet werden. Während der Herstellung von heißgepresstem Eisendisilizid wird Sauerstoff vorwiegend in Form von Siliziumdioxid (SiO_2) nahe der Pulverteilchenoberfläche in die Probe eingebaut. Die Aluminiumdotierung, die sich zunächst innerhalb der Teilchen befindet, diffundiert während des Tempervorgangs zu den SiO_2 beladenen Grenzflächen. In der exothermen Reaktion $3\text{SiO}_2 + 4\text{Al} \rightarrow 2\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{Si}$ wird das Siliziumoxid reduziert und es bildet sich das stabilere Aluminiumoxid [160]. Die Aluminiumdotierung wird dadurch elektrisch inaktiv. Eine Erhöhung der Beweglichkeit durch Strukturausheilung, zum Beispiel durch die Verringerung von Korngrenzen und Rissen, führt insbesondere bei Temperaturen unterhalb 200 K zu einer Reduzierung des spezifischen Widerstandes im Alterungsverlauf. Die Abnahme der Ladungsträgerdichte durch Diffusion und Oxidation des Dotierstoffes Aluminium, wird dagegen bei höheren Temperaturen oberhalb 200 K deutlich. Ein weiterer Beitrag für die signifikante Änderung des spezifischen Widerstandes oberhalb Raumtemperatur nach relativ kurzer Temperzeit von 20 Stunden ist

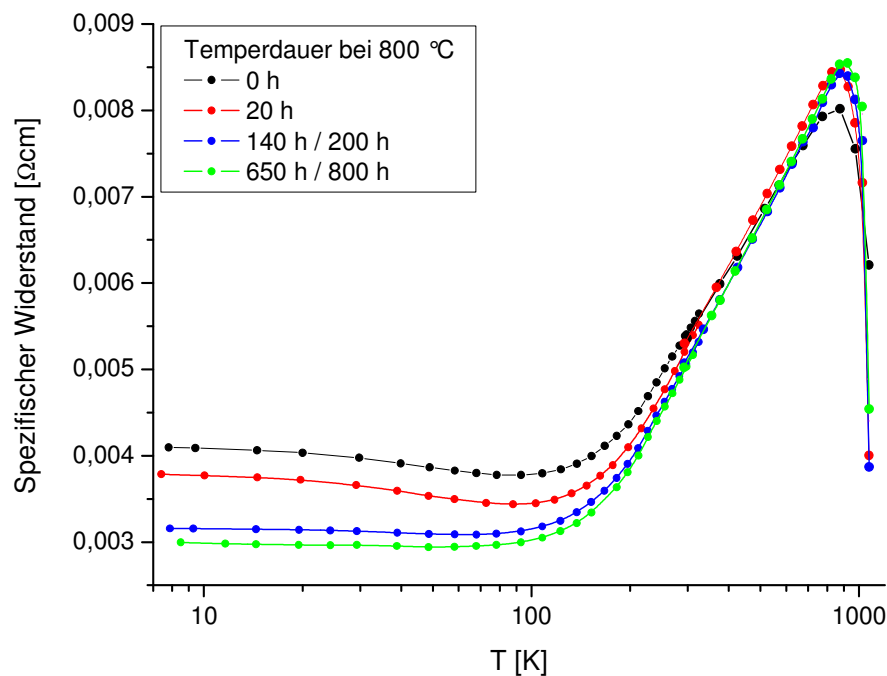


Abb. 5.23: Spezifischer Widerstand von $\text{FeAl}_{0,06}\text{Si}_{1,95}$ als Funktion der Temperatur und der Temperdauer bei 800 °C. Werte unterhalb Raumtemperatur wurden Referenz [160] entnommen.

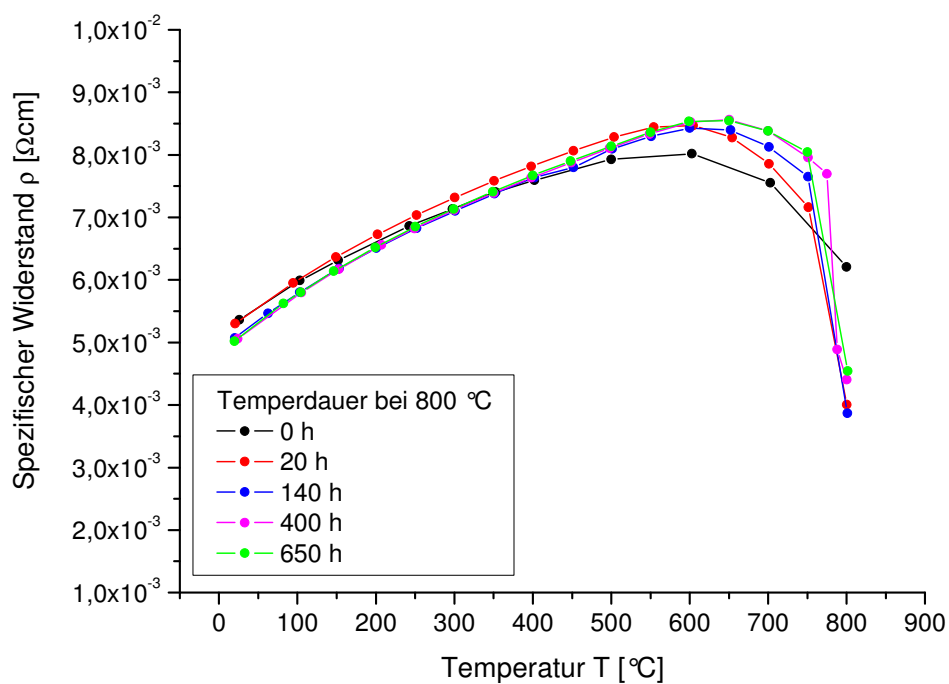


Abb. 5.24: Spezifischer Widerstand von $\text{FeAl}_{0,06}\text{Si}_{1,95}$ als Funktion der Temperatur und der Temperdauer bei 800 °C. Daten oberhalb Raumtemperatur.

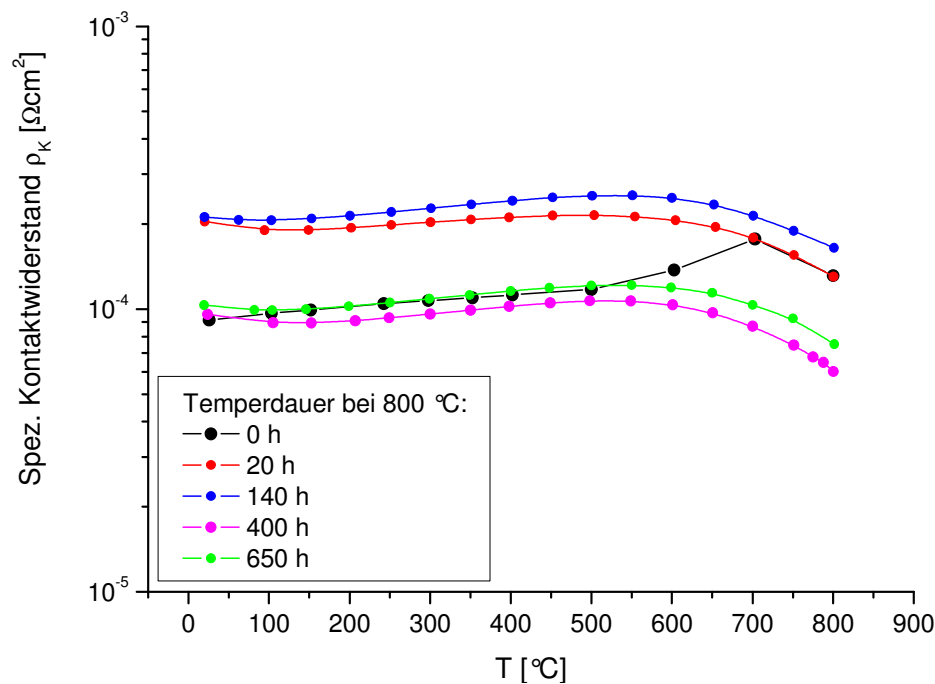


Abb. 5.25: Spezifischer Kontaktwiderstand eines PtRh – FeAl_{0,06}Si_{1,95} Kontaktes als Funktion der Temperatur und der Temperdauer bei 800 °C.

wahrscheinlich auf die Umwandlung von Resten metallischer α -Phase in die halbleitende Phase β -FeSi₂ zurückzuführen. Reste der metallischen α -Phase verbleiben üblicherweise nach dem Heißpressvorgang zu einem gewissen Anteil in den Proben und wandeln sich bei einer Lagerung bei 800 °C rasch in die halbleitende β -Phase um.

In Abb. 5.25 ist der spezifische Kontaktwiderstand in Abhängigkeit von der Temperatur, sowie der Lagerungsdauer bei 800 °C dargestellt. Es wird eine sehr geringe Temperaturabhängigkeit des Kontaktwiderstandes beobachtet, was mit einer hohen Dotierung des Kontaktbereiches und einem damit verbundenen hohen Tunnelstrom erklärt werden kann. Die relativ hohe Aluminiumdotierung von etwa $5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ bewirkt hier eine schmale Verarmungszone im Metall-Halbleiter-Kontaktbereich, so dass schon bei Raumtemperatur der spezifische Kontaktwiderstand mit $1 \cdot 10^{-4} \text{ } \Omega\text{cm}$ relativ gering ist. Im Folgenden werden die im Alterungsverlauf beobachteten Änderungen des spezifischen Kontaktwiderstandes beschrieben und versucht mit Hilfe der aus den Mikrostrukturuntersuchungen gewonnenen Erkenntnisse mögliche Ursachen zu bestimmen. Da nur Mikrostrukturaufnahmen von einem ungealterten Kontakt und nach 650 Stunden

Tempern zur Verfügung standen, können nicht alle beobachteten Änderungen der elektrischen Eigenschaften der Kontakte zweifelsfrei geklärt werden. Es wird jedoch versucht ein möglichst genaues Alterungsmodell zu erstellen.

Der Temperaturverlauf des spezifischen Kontaktwiderstandes der ungealterten Probe unterscheidet sich signifikant von den Temperaturverläufen im gealterten Zustand. Bei einer Temperatur oberhalb 500 °C und insbesondere ab 700 °C nimmt der spezifische Kontaktwiderstand der ungealterten Probe zunächst signifikant zu und erreicht in einem Temperaturbereich zwischen 700 °C und 800 °C einen Wert, der mit dem gemessenen Kontaktwiderstand nach 20 Stunden Tempern übereinstimmt. Dies deutet darauf hin, dass bei der ungealterten Probe oberhalb etwa 500 °C Umwandlungsprozesse in Gang gesetzt werden die quasi spontan zu einer signifikanten Zunahme des spezifischen Kontaktwiderstandes geführt haben. Mögliche Ursachen für diese Widerstandsänderung sind die Auflösung metastabiler Phasen sowie elektrisch aktiver Defekte, die durch die rasche Abkühlung beim Laserschweißen im Kontaktbereich „eingefroren“ wurden [56]. Eine vergleichbare Zunahme des Kontaktwiderstandes nach kurzzeitigem Tempern wurde schon bei lasergeschweißten Wolfram-Silizium-Kontakten beobachtet.

Eine weitere, sehr wahrscheinliche Erklärung für die spontane signifikante Änderung der Kontakteigenschaften ist die Umwandlung von metallischem $\alpha\text{-Fe}_2\text{Si}_5$ in die halbleitende Phase $\beta\text{-FeSi}_2$. Durch das Schmelzen der Halbleiteroberfläche im Kontaktbereich während des Laserschweißens und aufgrund des raschen Abkühlprozesses ist es sehr wahrscheinlich, dass sich im Einwirkbereich der Laserstrahlung die metallische Hochtemperaturphase $\alpha\text{-Fe}_2\text{Si}_5$ mit tetragonaler Gitterstruktur sowie weitere metallische Ausscheidungen von $\epsilon\text{-FeSi}$ gebildet haben, die sich günstig auf die Kontakteigenschaften auswirken. Die Bildung der metallischen α -Phase an der Halbleiteroberfläche durch Laserstrahlung wurde bereits von Otagawa beschrieben [87]. Er verwendete einen Nd:YAG Laser mit einer Wellenlänge von 1064 nm um kleine, oberflächennahe Bereiche des Halbleiters in die metallische Hochtemperaturphase ($\alpha\text{-Fe}_2\text{Si}_5$) umzuwandeln, die sich bei einer Temperatur oberhalb von 937 °C bildet und eine vielfach höhere elektrische Leitfähigkeit besitzt als die halbleitende β -Phase. Die Umwandlung der metallischen Phasen während des Temperns bei Temperaturen unterhalb 860 °C über die eutektische Reaktion $\alpha \rightarrow \beta + \text{Si}$ gemeinsam mit $\epsilon + \text{Si} \rightarrow \beta$, führt dann zu dem beobachteten Anstieg des Kontaktwiderstandes. Es ist bekannt, dass bei einer Temperatur im

Bereich 800 °C diese Umwandlung besonders schnell verläuft [69]. Reste metallischer α -Phase könnten sich zudem im heißgepressten Probenmaterial, außerhalb des unmittelbaren Kontaktbereichs befunden haben. Darauf deutet die signifikante Änderung des spezifischen Probenwiderstandes nach 20 Stunden Tempern hin.

Im weiteren Alterungsverlauf steigt der Kontaktwiderstand bis 140 Stunden Tempern zunächst noch geringfügig an und nimmt dann zwischen 140 und 400 Stunden Tempern signifikant ab. Nach weiteren 250 Stunden Tempern wird wieder eine geringe Zunahme des Kontaktwiderstandes beobachtet. Der Temperaturverlauf des spezifischen Kontaktwiderstandes bleibt jedoch im Alterungsverlauf zwischen 20 und 650 Stunden Tempern nahezu unverändert.

Die beobachtete mikrostrukturelle Veränderung mit Diffusion der Kontaktmaterialien Platin und Rhodium in das FeSi_2 sowie des Dotierstoffes Aluminium tragen mit hoher Wahrscheinlichkeit zu den festgestellten Änderungen des spezifischen Kontaktwiderstandes bei. Die Diffusion und die Phasenumwandlungen können dabei sowohl zu einer Verringerung als auch zu einem Anstieg des spezifischen Kontaktwiderstandes beitragen, so dass einerseits eine relativ geringe Änderung des spezifischen Kontaktwiderstandes festgestellt wurde, andererseits sowohl eine Zunahme als auch eine Abnahme des Kontaktwiderstandes beobachtet werden kann.

Die Bildung elektrisch aktiver Donatorstörstellen im p-dotiertem Halbleiter durch die Diffusion von Platin und Rhodium in das FeSi_2 können eine Erklärung für die beobachtete Zunahme des spezifischen Kontaktwiderstandes im Alterungsverlauf bis 140 Stunden Tempern sein. Platin und Rhodium bilden flache Donatorstörstellen (vgl. Kapitel 3.3.4.2) und wirken somit konterdotierend im p-leitendem FeSi_2 . Diese Gegendotierung bewirkt eine Verbreiterung der Verarmungszone im Kontaktbereich und damit eine Reduzierung der Tunnelwahrscheinlichkeit, wodurch der spezifische Kontaktwiderstand ansteigt. Andererseits kann auch die Diffusion und Oxidation des Dotierstoffes Aluminium und damit der Verlust aktiver Akzeptorstörstellen zu dieser Änderung des spezifischen Kontaktwiderstandes beigetragen haben.

Auch die Auflösung und Agglomeration von Dendriten, die bei der Mikrostrukturuntersuchung beim ungealterten Kontakt beobachtet wurde, führt zu einer Verringerung der effektiven Kontaktfläche, was zu einer Zunahme des spezifischen Kontaktwiderstandes führt, wenn diese Änderung bei der Berechnung nicht berücksichtigt wird. Die

typische zellartige Struktur im Übergangsbereich zwischen Metall und Halbleiter, die beim ungetemperten Kontakt nach dem Laserschweißen beobachtet wurde, löste sich durch die Diffusions- und Umwandlungsprozesse vollständig während der Hochtemperaturlagerung auf und konnten nach 650 Stunden Tempern bei 800 °C nicht mehr beobachtet werden.

Im weiteren Alterungsverlauf zwischen 140 Stunden und 400 Stunden Tempern bei 800 °C wurde eine signifikante Reduzierung des Kontaktwiderstandes von etwa $2 \cdot 10^{-4} \Omega\text{cm}$ auf weniger als $1 \cdot 10^{-4} \Omega\text{cm}$ beobachtet. Die deutlich sichtbare mikrostrukturelle Veränderung des Kontaktbereiches (vgl. Abb. 5.18 und Abb. 5.22), ist ein Beweis für signifikante Diffusionsprozesse und Bildung neuer Phasen. Durch die Diffusion von Platin, Rhodium und Aluminium im FeSi_2 bilden sich neue Phasen, die mit hoher Wahrscheinlichkeit zu der beobachteten signifikanten Änderung spezifischen Kontaktwiderstandes beitragen, die insbesondere nach mehr als 400 Stunden Tempern sichtbar werden. Mögliche Ursachen sind eine Änderung der Dotierungskonzentration im Kontaktbereich durch die Bildung von Platin-Aluminium sowie Rhodium-Aluminium Verbindungen und eine Veränderung der effektiven Kontaktfläche durch die deutlich sichtbare Diffusion und Inselbildung im Kontaktbereich. Die Bildung neuer Phasen an der Metall-Halbleiter Grenzfläche kann sich zudem auf die Barrierenhöhe auswirken und damit den spezifischen Kontaktwiderstand beeinflussen.

Insgesamt sind, bei Betrachtung der signifikanten mikrostrukturellen Veränderungen, die beobachteten Änderungen des Kontaktwiderstandes relativ gering. Jedoch ist ein Einsatz des Kontaktsystems $\text{FeAl}_{0,06}\text{Si}_{1,95}$ – PtRh über einen längeren Zeitraum bei Temperaturen von 800 °C nicht möglich. Wenngleich die Änderung der elektrischen Eigenschaften bis 650 Stunden Tempern nicht signifikant ist, so könnte die beobachtete mikrostrukturelle Veränderung sich jedoch langfristig auf die mechanische Stabilität und die elektrischen Eigenschaften des Kontaktes und damit auf die Eigenschaften des Bauelementes auswirken. Bei einer deutlich reduzierten Einsatztemperatur laufen die beobachteten Diffusions- und Phasenbildungsprozesse deutlich langsamer ab, so dass eine bessere Stabilität über einen deutlich längeren Zeitraum erreicht werden kann. Für einen industriellen Einsatz des Kontaktsystems $\text{FeAl}_{0,06}\text{Si}_{1,95}$ – PtRh sind daher weitere Untersuchungen bei eingeschränktem Einsatztemperaturbereich erforderlich.

FeSi₂:Co

In den Abbildungen 5.26 und 5.27 ist der spezifische elektrische Widerstand von Fe_{0,95}Co_{0,05}Si₂ als Funktion der Temperatur und der Lagerungsdauer bei 800 °C dargestellt. Die Messwerte unterhalb Raumtemperatur (< 300 K) wurden wiederum aus Referenz [160] entnommen. Die Messungen erfolgten wie im Fall der Aluminium-dotierten Probe bei dieser Untersuchung nach 20 Stunden, 200 Stunden und 800 Stunden Tempern bei 800 °C. Der Temperaturverlauf des spezifischen Widerstandes von Fe_{0,95}Co_{0,05}Si₂ im unteren Temperaturbereich bis etwa 340 K wird durch eine Zunahme der Ladungsträgerbeweglichkeit mit steigender Temperatur bestimmt. Die beobachtete relativ geringe Hall-Beweglichkeit ist ein Hinweis auf thermisch aktivierte Hopping-Leitung, die mit steigender Temperatur zunimmt.

Mit fortschreitender Temperdauer wird eine Zunahme des spezifischen elektrischen Widerstandes beobachtet. Im Temperaturbereich zwischen 7 K und 340 K konnte ein Zusammenhang zwischen der Abnahme der Ladungsträgerbeweglichkeit und der Zunahme des spezifischen Widerstandes festgestellt werden [160]. Die Ladungsträgerdichte, ermittelt durch Hall-Messungen, blieb im Rahmen der Messgenauigkeit nahezu unverändert. Die Änderung der gemessenen Ladungsträgerbeweglichkeit im Verlauf des Temperns wird mit einer Ausheilung der Mikrostruktur erklärt, wobei sich über Leerstellenwanderung die Anzahl und Größe der eingeschlossenen Poren verringert. Mit der Abnahme der Porengröße und Porenanzahl sinkt die Leerstellenkonzentration in der Probe. Dadurch werden potentielle Haftstellen für die Hoppingleitung mit geringerer Anregungsenergie abgebaut, wodurch sich die Beweglichkeit der Ladungsträger verringert.

Ein weiterer Effekt, der im Modell der Polaronenleitung eine Rolle spielen kann, ist mit der zunehmenden Ausheilung der Mikrostruktur an den Kristallgrenzen des heiß gepressten Materials verbunden. Nach dem Sintern und kurzzeitigem Pressen ist die Gitterstruktur noch relativ stark gestört. Mit zunehmender Temperdauer findet eine Ausheilung der Gitterstruktur statt. Die Annäherung an das perfekte Gitter bedeutet auch, dass die mittleren Atomabstände geringer werden, wodurch jedes Elektron das Gitter stärker polarisiert und die Hemmung der Ladungsträgerbeweglichkeit durch die Gitterpolarisation anwächst.

In Abb. 5.28 ist der spezifische Kontaktwiderstand eines PtRh-Kontaktes auf Kobalt-

dotiertem FeSi_2 in Abhängigkeit von der Temperatur, sowie der Lagerungsdauer bei $800\text{ }^\circ\text{C}$ dargestellt. Es wird, ähnlich wie bei der aluminiumdotierten Probe, eine sehr geringe Temperaturabhängigkeit des Kontaktwiderstandes beobachtet, was mit einer hohen Dotierung des Kontaktbereiches und einem damit verbundenen hohen Tunnelstrom erklärt werden kann. Im Temperaturbereich bis etwa $300\text{ }^\circ\text{C}$ nimmt der spezifische Kontaktwiderstand in Korrelation zur signifikanten Abnahme des spezifischen Widerstandes des Probenmaterials geringfügig ab. Die Zunahme der Ladungsträgerbeweglichkeit, bzw. die Abnahme der effektiven Ladungsträgermasse wirkt sich hier positiv auf Tunnelwahrscheinlichkeit und damit den spezifischen Kontaktwiderstand aus. Die Abnahme des spezifischen Kontaktwiderstandes ist jedoch relativ gering, so dass man davon ausgehen kann, dass aufgrund der hohen Dotierung des Halbleiters die Potentialbarriere relativ schmal ist und schon bei Raumtemperatur ein signifikanter Tunnelstrom zu einem niedrigen Kontaktwiderstand beiträgt. Die kontinuierliche Zunahme der Ladungsträgerbeweglichkeit mit steigender Temperatur und die Zunahme der effektiven

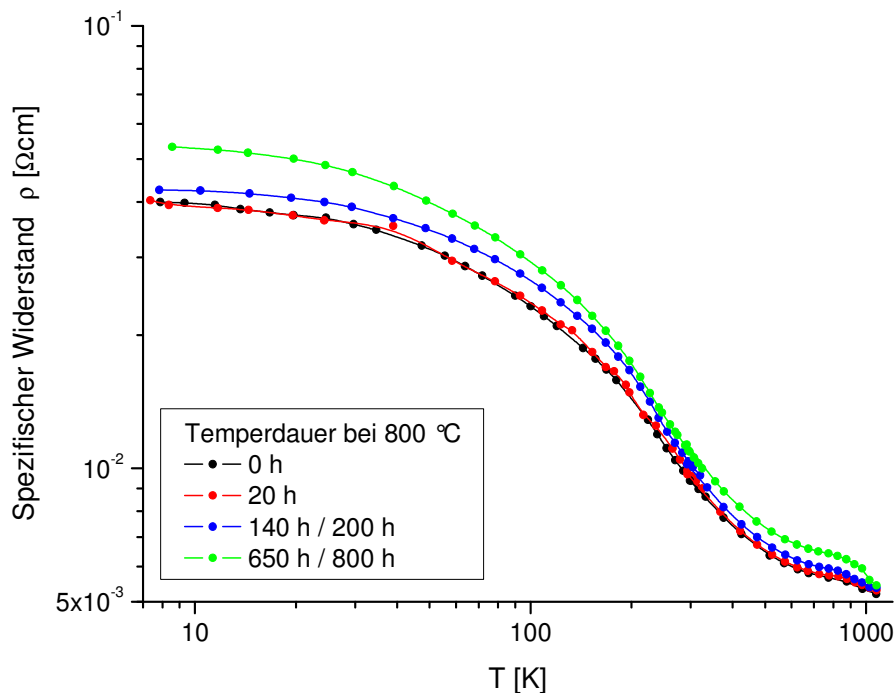


Abb. 5.26: Spezifischer Widerstand von $\text{FeSi}_2\text{:Co}$ als Funktion der Temperatur und der Lagerungsdauer bei $800\text{ }^\circ\text{C}$ (logarithmische Darstellung).

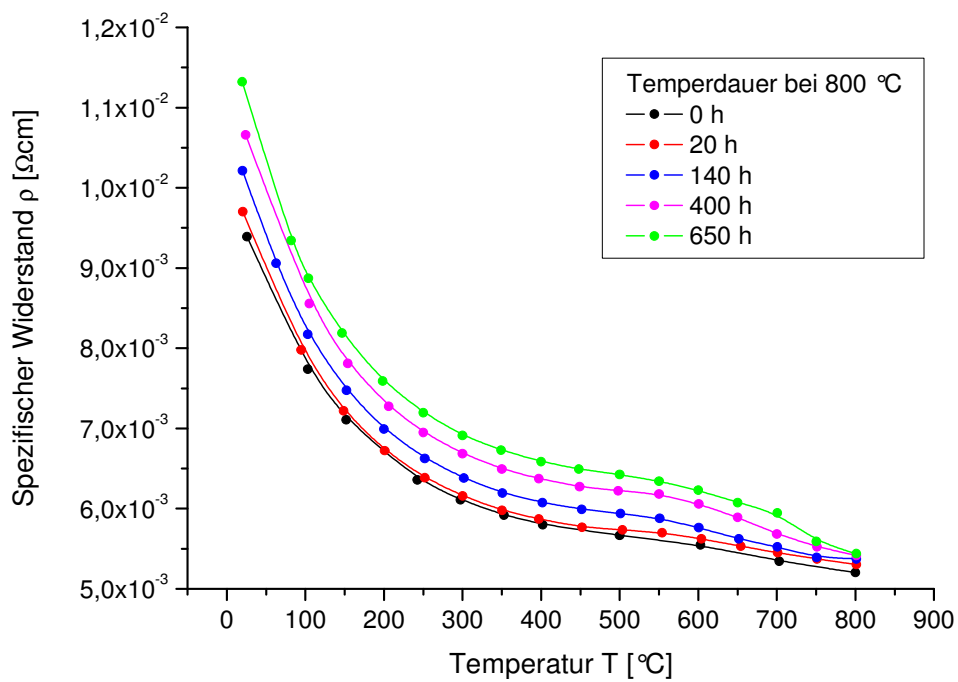


Abb. 5.27: Spezifischer Widerstand von $\text{FeSi}_2:\text{Co}$ als Funktion der Temperatur und der Lagerungsdauer bei 800°C . Daten oberhalb Raumtemperatur.

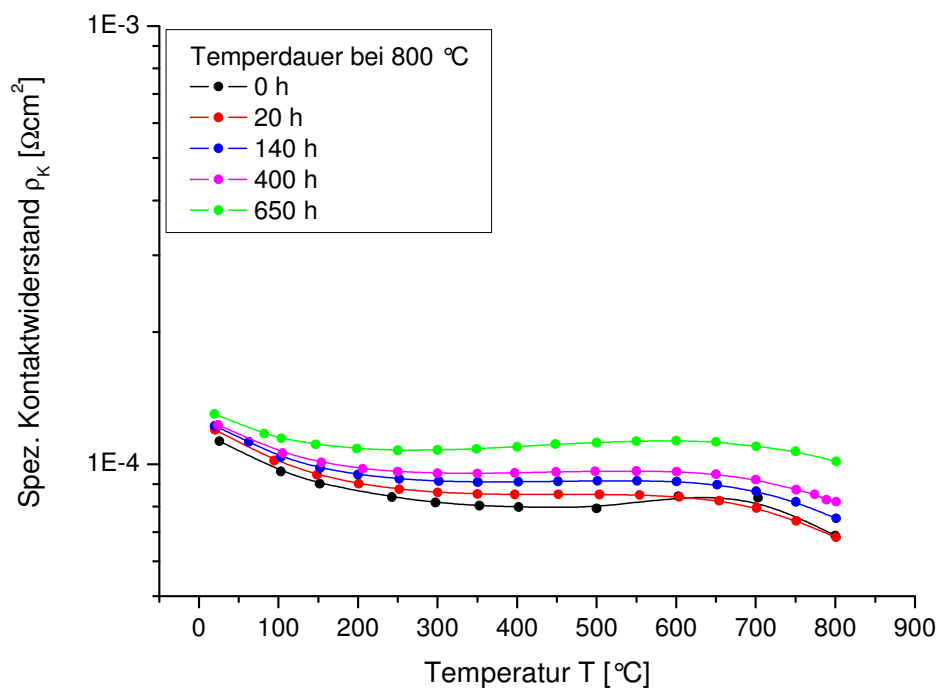


Abb. 5.28: Spezifischer Kontaktwiderstand von PtRh - $\text{FeSi}_2:\text{Co}$ Kontakten als Funktion der Temperatur und der Lagerungsdauer bei 800°C .

Tunnelmasse kompensieren sich in ihrem Einfluss auf den Kontaktwiderstand weitgehend. Dies drückt sich in einem nahezu gleichbleibenden spezifischen Kontaktwiderstand im Temperaturbereich zwischen 300 und 600 °C aus. Oberhalb 600 °C wird in Korrelation zur verstärkten Abnahme des Halbleiterwiderstandes eine Verringerung des Kontaktwiderstandes beobachtet.

Mit fortschreitender Temperdauer wird eine geringfügige Zunahme des spezifischen Kontaktwiderstandes festgestellt. Wie schon bei der Al-dotierten Probe festgestellt wurde, nimmt schon beim ersten Aufheizen der Probe nach der Herstellung des Kontaktes der Kontaktwiderstand oberhalb etwa 500 °C zu. Dies kann wiederum mit dem Auflösen metastabiler Phasen begründet werden. Die weitere Zunahme des spezifischen Kontaktwiderstandes im Alterungsverlauf, insbesondere nach 650 Stunden Tempern bei 800 °C, kann mit der Änderung der Mikrostruktur im unmittelbaren Kontaktbereich und der Bildung neuer Phasen begründet werden. Die Diffusion von Kobalt sowie Platin und Rhodium kann zu einer Abnahme der Dotierungskonzentration im Kontaktbereich und damit zu einer Erhöhung des Kontaktwiderstandes beitragen. Zudem kann die Bildung neuer Phasen zu einer Änderung der Barrierenhöhe führen und damit die Eigenschaften des Kontaktes beeinflussen. Eine signifikante Änderung der Dotierungskonzentration kann jedoch ausgeschlossen werden, da die beobachtete Zunahme des Kontaktwiderstandes relativ gering ist.

Die erwähnte Abnahme der Ladungsträgerbeweglichkeit im Alterungsverlauf wirkt sich zudem auf die Tunnelwahrscheinlichkeit und damit auf den spezifischen Kontaktwiderstand aus. Dies drückt sich insbesondere nach 650 Stunden Tempern in einem geringfügigen Anstieg des spezifischen Kontaktwiderstandes zwischen 300 und 600 °C aus. Das Auflösen der dendritischen Struktur im Grenzbereich des Metall-Halbleiter-Kontaktes sowie Porenwachstum und Rissbildung bzw. Risswachstum sind weitere mögliche Ursachen für eine Erhöhung des spezifischen Kontaktwiderstandes. Die im Verlauf des Temperns beobachtete Diffusion und dem damit verbundenen Porenwachstum ist, wie in Abb. 5.22 ersichtlich, im Kontaktbereich besonders stark ausgeprägt.

Insgesamt ist die beobachtete Änderung des spezifischen Kontaktwiderstandes nach 650 Stunden Tempern bei 800 °C bei der Kobalt-dotierten Probe relativ gering.

Lasergeschweißte PtRh-Kontakte weisen in Verbindung mit dem Halbleitermaterial

$\text{Fe}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{Si}_2$ eine außerordentlich gute chemische und elektrische Stabilität auf. Diffusionsgesteuerte Prozesse können sich jedoch auch hier bei einem dauerhaften Einsatz bei einer Temperatur von 800 °C auf die Eigenschaften und die Stabilität der PtRh-Kontakte auswirken.

5.2.4 Thermische Wechselbelastung

Zur Überprüfung der Stabilität der lasergeschweißten PtRh-Kontakte auf $\text{Fe}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{Si}_2$ bei schnellen Temperaturänderungen wurde eine Probe sowohl einem thermischen Zyklustest als auch einem thermischen Schocktest unterzogen. Es wird eine relativ gute Stabilität bei thermischer Wechselbeanspruchung erwartet, da die thermischen Ausdehnungskoeffizienten von FeSi_2 und Platin sowie Rhodium über einen weiten Temperaturbereich gut übereinstimmen (vgl. Abschnitt 3.3.5).

Für den thermischen Zyklustest wurde der in Abb. 4.11 skizzierte Testaufbau verwendet. Es wurden 2000 thermische Zyklen im Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur und 800 °C gefahren. Die Temperatur, gemessen mit einem der PtRh-Kontaktthermoelemente, sowie der Widerstand zwischen zwei Kontakten wurden während des Testes aufgezeichnet. Abb. 5.29 zeigt einen Ausschnitt der Messung von Temperaturprofil und Widerstand als Funktion der Zeit. Die Aufheizdauer von ungefähr 27 °C auf 790 °C betrug etwa 120 s; dies entspricht einer mittleren Aufheizrate von mehr als 6 K/s. Die Abkühlrate liegt in etwa in der gleichen Größenordnung wie die Aufheizrate. Der steile Temperaturgradient im Rohrofen führt zu Temperaturunterschieden zwischen den beiden Kontakten auf der Probe und folglich zu Thermospannungen. Der gemessene Gleichstromwiderstand gibt daher nicht den wahren Temperaturgang des Proben- und Kontaktwiderstandes wieder, sondern dient allein der Überprüfung einer starken Änderung der elektrischen Eigenschaften durch eine mechanische Zerstörung des Kontaktes während des Thermozyklustests. Die Thermospannungen können sehr groß werden, so dass der gemessene Widerstand sogar negative Werte annehmen kann.

Aufgrund der Tatsache, dass keine signifikant Änderung der elektrischen Eigenschaften im Vergleich vor und nach des Zyklustests auftrat und bei der optischen Kontrolle der zyklisierten Kontakte keine erkennbare Schädigung feststellbar war, kann davon ausgegangen werden, dass die für ein Risswachstum benötigte kritische Spannung bei dieser

Kontaktconfiguration nicht erreicht wird. Selbst bei einer relativ hohen mittleren Heiz- und Abkühlrate von über 6 K/s weisen die Kontakte über einen weiten Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 800 °C eine sehr gute thermomechanische Stabilität auf. Dieselbe Probe wurde nachfolgend einem thermischen Schocktest unterzogen. Dabei wurde die Probe mit einer Bunsenbrennerflamme innerhalb von wenigen Sekunden auf 800 °C, d.h. mit einer Änderungsrate von mehr als 100 K/s, aufgeheizt und danach mit einem Ventilator wieder auf etwa 50 °C abgekühlt. Abb. 5.30 zeigt einen Ausschnitt des Temperaturprofils, das während des thermischen Schocktests mit dem Thermoelement gemessen wurde. Der Aufheiz- und Abkühlvorgang wurde mehr als 100 Mal wiederholt. Vor und nach dem Versuch wurde sowohl eine optische Kontrolle durchgeführt als auch die elektrischen Eigenschaften der Kontakte ermittelt. Eine mechanische Schädigung des Kontaktes oder eine Änderung der elektrischen Eigenschaften wurde auch bei diesem Versuch nicht festgestellt.

Aufgrund der sehr gut angepassten linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten weisen die PtRh-FeSi₂-Kontakte außerordentlich gute Eigenschaften bei thermischer Wechselbeanspruchung auf. Die sehr gute chemische und elektrische Beständigkeit der lasergeschweißten PtRh-Kontakte auf Kobalt-dotiertem FeSi₂ erlauben zumindest kurzzeitig einen Einsatz dieses Kontaktsystems unter extremen Einsatzbedingungen bis zu Temperaturen von 800 °C, wie sie beispielsweise in einer Turbine auftreten können.

Ein Vorteil der lasergeschweißten Kontaktsysteme gegenüber mikrotechnisch hergestellten Dünnschichtkontakten liegt hier in der höheren Schichtdicke der verwendeten Kontaktmaterialien. Eine Zerstörung des Kontaktes durch Diffusion und Reaktion des Kontaktmaterials mit dem Halbleiter während des Einsatzes des Bauelementes bei sehr hohen Temperaturen führt bei Dünnschichtkontakten vermutlich schon nach relativ kurzer Zeit zu einer irreversiblen Änderung der Thermoelementeigenschaften oder einer Zerstörung des Kontaktes.

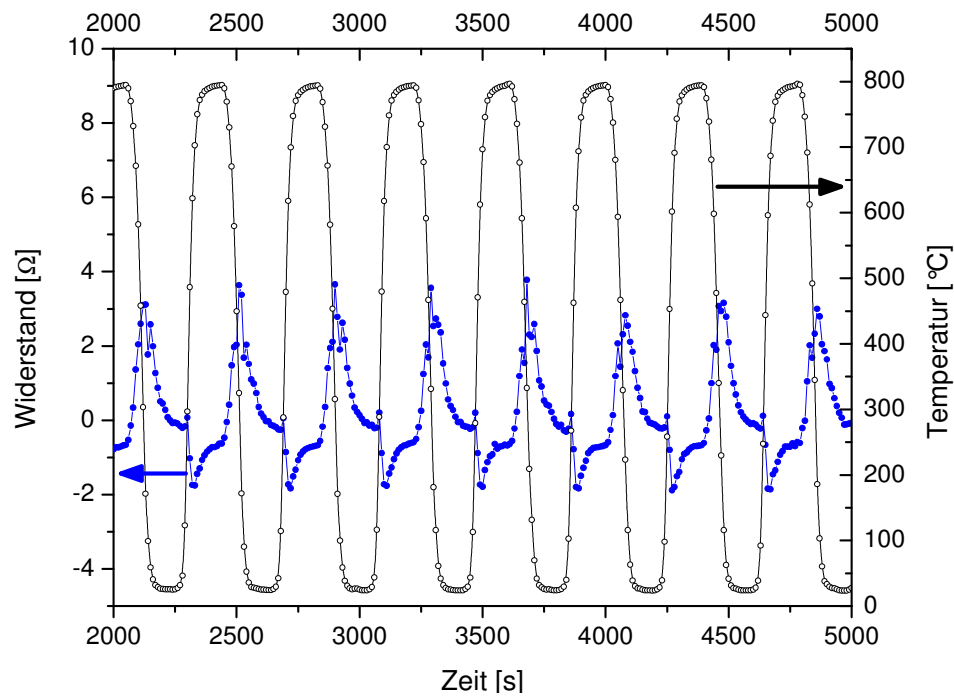


Abb. 5.29: Zeitverlauf der Probestemperatur und des 2-Punkt-Widerstandes beim Thermowechseltest von PtRh-Kontakten auf $\text{Fe}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{Si}_2$. Die Aufheiz- und Abkühlrate betrug mehr als 6 K/s.

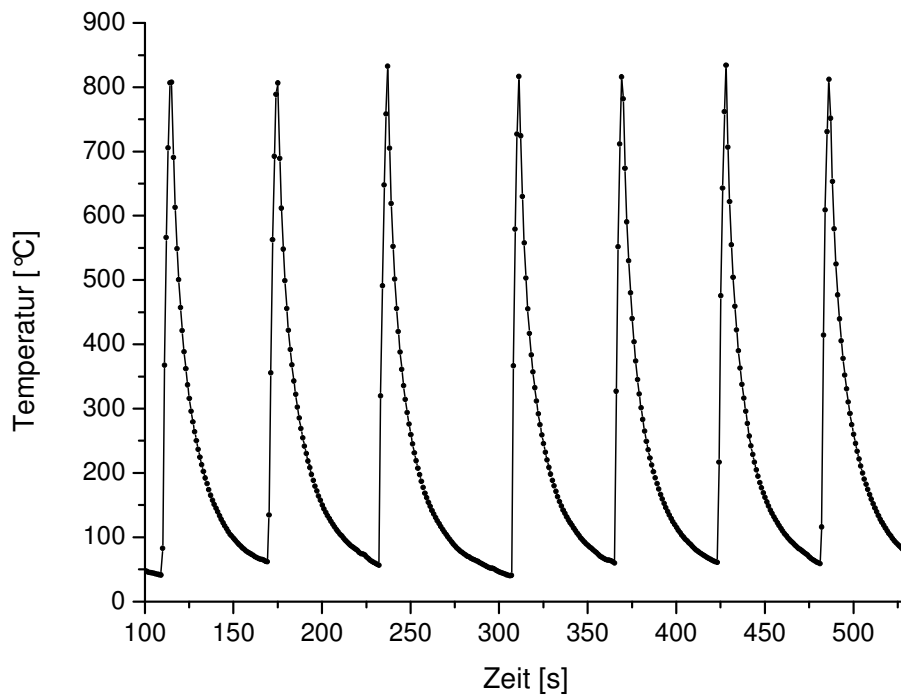


Abb. 5.30: Temperatur-Zeit-Verlauf beim thermischen Schocktest von PtRh-Kontakten auf $\text{Fe}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{Si}_2$. Die Aufheizrate betrug mehr als 100 K/s.

5.2.5 Zusammenfassende Bewertung des FeSi₂-PtRh-Kontaktsystems

Für die Kontaktierung von FeSi₂ wurden sehr hohe Anforderungen bezüglich des Einsatztemperaturbereiches gestellt. Eisendisilizid kann als thermoelektrisches Sensormaterial bis zu Temperaturen von 800 °C unter atmosphärischen Bedingungen eingesetzt werden und ist daher für Hochtemperaturanwendungen, z.B. als Wärmeflussensor auf einer Turbinenschaufel, interessant. Bisher sind keine Metall-Halbleiter-Kontaktsysteme bekannt, die diese Anforderungen über einen längeren Zeitraum unbeschadet überstehen. Es wurde ein Kontaktsystem entwickelt, bei dem ein Platin-Rhodium Thermoelement mittels Laserschweißverfahren direkt mit dem Halbleiter verbunden wurde. Nur dieser Thermoelementtyp kann bei Temperaturen oberhalb 600 °C unter atmosphärischen Bedingungen langfristig eingesetzt werden.

Insbesondere bei der Kontaktierung von Kobalt-dotiertem Eisendisilizid konnte ein Kontaktsystem gefunden werden, das eine Lagerung bei 800 °C über einen sehr langen Zeitraum von mehreren hundert Stunden ohne signifikante Änderung der elektrischen und thermomechanischen Eigenschaften übersteht. Die beobachtete Diffusion und Reaktion zwischen Halbleiter- und Kontaktmaterial führen vermutlich längerfristig zu einer Änderung der Eigenschaften, so dass ein dauerhafter Einsatz bei diesen extremen Bedingungen nicht uneingeschränkt möglich ist. Die thermische Wechselbeständigkeit dieses Kontaktsystems war aufgrund der gut angepassten thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Kontaktpartner außerordentlich gut. Extreme Temperaturänderungen mit hoher Änderungsrate überstand dieses Kontaktsystem ohne sichtbare Änderungen.

Ähnlich wie bei der Kontaktierung von Silizium, wurde auch bei diesem Kontaktsystem ein relativ geringer spezifischer Kontaktwiderstand gemessen, der über den gesamten Temperaturbereich von 20 bis 800 °C nahezu konstant war.

5.3 Kontaktierung von Siliziumkarbid

Die Herstellung stabiler metallischer Kontakte auf Siliziumkarbid mittels Laserschweißen wird durch den hohen Schmelzpunkt von etwa 2830 °C und der sehr stabilen Si-C Verbindung erschwert. Als einzig geeignetes Verfahren stellte sich eine Durchstrahlungsmethode heraus, bei der die optische Transparenz des SiC für die verwendete Laserwellenlänge ausgenutzt wurde (vgl. Kapitel 4).

Zur elektrischen Kontaktierung von Siliziumkarbid wurden die nickelhaltigen Thermo-elementlegierungen $\text{Ni}_{95}(\text{Al}, \text{Mn}, \text{Si})_5$ und $\text{Ni}_{90}\text{Cr}_{10}$ verwendet. Diese Materialien erwiesen sich als stabiler als reine Nickeldrähte, insbesondere auch wegen der geringeren Oxidationsneigung und der besseren Temperaturstabilität dieser Materialien unter thermischer Belastung. Aus der Literatur ist bekannt, dass nickelhaltige Kontakte auf Siliziumkarbid geringe Übergangswiderstände erreichen [95] und eine gute Langzeitstabilität bei Temperaturen bis zu 650 °C aufweisen [94].

5.3.1 Mikrostruktur

Zur Untersuchung der Mikrostruktur der Metall-Halbleiterkontakte wurden Querschliffe präpariert und mittels Elektronenmikroskopie untersucht. Die Abbildungen 5.31a, 5.31b und 5.31c zeigen das Rückstreuелектроненbild eines $\text{Ni}_{95}(\text{Al}, \text{Mn}, \text{Si})_5$ -SiC Kontaktes. Mittels EDX-Analyse wurde die Phasenzusammensetzung in der Übergangszone zwischen SiC und Metalllegierung bestimmt.

In Abbildung 5.31 wird das SiC dunkel dargestellt (Bereich 4). In der linken Bildhälfte ist jeweils die etwas heller erscheinende Nickellegierung erkennbar (Bereich 1). In einer etwa 4 µm breiten Übergangszone (Bereich 2) zwischen dem Metall und dem Halbleiter wurde anhand einer EDX-Analyse in der Metalllegierung eine deutliche Abnahme des Elementes Nickel registriert, in Abb. 5.31b und c als etwas dunklerer Streifen erkennbar. Gleichzeitig konnte in diesem Bereich Kohlenstoff sowie ein erhöhter Mangan- und Siliziumanteil nachgewiesen werden. An der SiC-Oberfläche ist ein etwa 1 bis 2 µm breiter, heller erscheinender Streifen erkennbar (Bereich 3), bei dem im EDX Spektrum ein hoher Gehalt der Elemente Nickel und Silizium sowie etwas Kohlenstoff nachgewiesen werden konnte. Weiterhin sind lunkerförmige Einschlüsse zu sehen, in denen mit

Hilfe von EDX-Punktanalysen ein relativ hoher Kohlenstoffanteil sowie ein signifikanter Anteil von Mangan gemessen wurden.

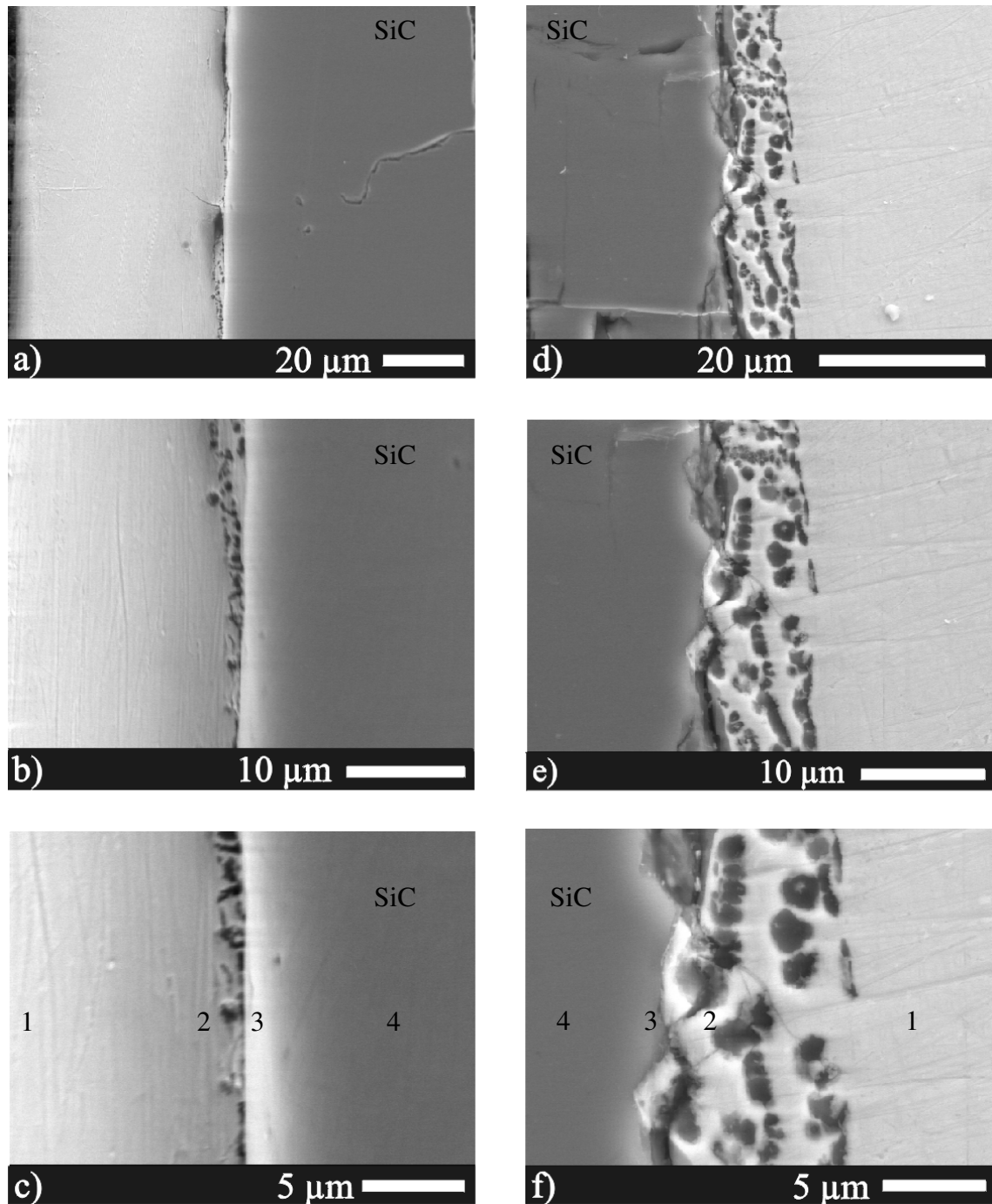


Abb. 5.31: Rückstreuelekttronenbilder von Querschliffen durch einen $\text{Ni}_{95}(\text{Al}, \text{Mn}, \text{Si})_5 - \text{SiC}$ Kontakt (Bilder a, b, c), sowie durch einen $\text{Ni}_{90}\text{Cr}_{10} - \text{SiC}$ Kontakt (Bilder d, e, f) bei verschiedenen Vergrößerungen.

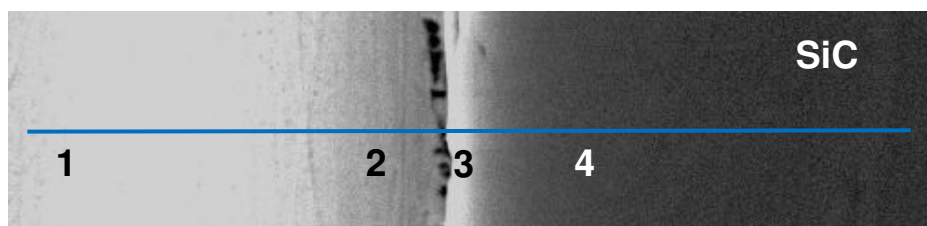
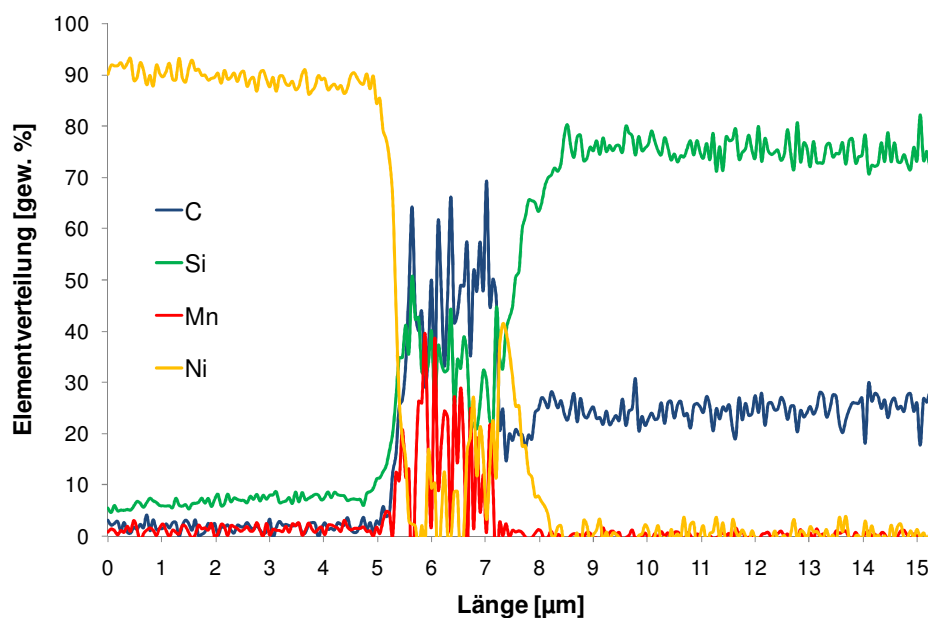
Abb. 5.32: EDX-Linienspektrum (blau Linie) über einen SiC-Ni₉₅(Si, Al, Mn)₅ Kontakt

Abb. 5.33: Elementverteilung (Gewichtsprozent) beim EDX-Linienspektrum

Tab. 5.4: Phasenbestand im SiC – Ni₉₅(Al, Mn, Si)₅ Kontaktbereich

Element	Bereich 1 Verteilung [gew %]	Bereich 2 Verteilung [gew %]	Bereich 3 Verteilung [gew %]	Bereich 4 Verteilung [gew %]
Ni	85-93	0-25	20-45	0
Si	3-9	20-50	30-75	70 - 75
C	~0.5	30-70	15-20	25-30
Mn	~0.5 -1	10-40	0	0
Al	~0.5	~0.5	0	0
Phasenbestand	Ni ₉₅ (SiMnAl) ₅	C, Si, Mn, Ni	Si, Ni, C	SiC

Durch die Einwirkung der Laserstrahlung schmilzt der Nickeldraht an der Grenzfläche zum Siliziumkarbid kurzzeitig auf. Nickel diffundiert aus der Metalloberfläche in das SiC und reagiert mit dem Silizium zu Nickelsilizid, während der abgespaltene Kohlenstoff in die Metalloberfläche ausgelagert wird. Einerseits verteilt sich der Kohlenstoff relativ gleichmäßig in einem dünnen Streifen an der Oberfläche der Metalllegierung, andererseits bilden sich Cluster, die einen sehr hohen Kohlenstoffanteil und einen erhöhten Mangananteil aufweisen. Aufgrund der Nickeldiffusion wird in der Metalllegierung im Grenzbereich eine signifikante Reduzierung des Nickelanteils festgestellt.

Abbildung 5.33 zeigt die Auswertung einer EDX-Linienanalyse über die in Abb. 5.32 mit blauer Linie eingezeichneten Bereiche 1 bis 4. Deutlich erkennbar ist die signifikante Abnahme von Nickel bei gleichzeitiger Zunahme der Elemente Kohlenstoff, Mangan und Silizium im Bereich 2 (in der Linienanalyse im Bereich der Länge 5 bis 7 μm) sowie der erhöhte Nickelanteil an der SiC Oberfläche (Bereich 3, Länge: 7 bis 8,5 μm). Im Bereich 2 korreliert die abwechselnde Zu- und Abnahme von Kohlenstoff und Silizium mit einer Ab- und Zunahme von Mangan und Nickel. Diese streifenförmige Struktur ist in Abb. 5.32 an geringfügigen Helligkeitsunterschieden erkennbar.

Tabelle 5.4 gibt die Elementverteilung (in gew. %) in den vier gekennzeichneten Bereichen wieder. Aufgrund der streifenförmigen Elementverteilung im Übergangsbereich 2 und 3 schwankt die Elementzusammensetzung relativ stark, so dass keine eindeutigen Phasen feststellbar sind. Man muss vielmehr davon ausgehen dass hier ein Phasengemisch vorliegt. Vorstellbar ist beispielsweise auch, dass im Bereich 3 SiC mit fein verteiltem Ni sowie Nickelsilizid vorliegt.

Die Abbildungen 5.31d, 5.31e und 5.31f zeigen das Rückstreuелектроненbild eines Querschliffes durch einen $\text{Ni}_{90}\text{Cr}_{10}$ -SiC Kontakt. Die in diesen Bildern dunkler erscheinende linke Hälfte (Bereich 4) stellt das SiC dar, die jeweils hellere rechte Bildhälfte die Metalllegierung (Bereich 1). Deutlich zu erkennen ist eine ungefähr 8 μm breite Reaktionszone mit dunklen Einschlüssen im Metall. Wie im Fall der Aludel-Legierung ($\text{Ni}_{95}(\text{Al}, \text{Mn}, \text{Si})_5$) konnte eine etwa 1 μm breite Schicht mit signifikant erhöhtem Nickelanteil an der SiC-Oberfläche nachgewiesen werden, die jedoch hier nicht so scharf begrenzt zu sein scheint. Der abgespaltene Kohlenstoff hat sich noch stärker als im Fall der Aludel-Legierung in Form von kohlenstoffreichen Einschlüssen in der Metalloberfläche einge-

lagert. Der mittels EDX-Analyse nachgewiesene hohe Kohlenstoffanteil in diesen Einschlüssen korreliert mit einer Abnahme der Elemente Nickel und Silizium. Teilweise wurde in diesen Einschlüssen ein geringfügig ansteigender Cr-Anteil beobachtet, was auf eine Bildung von Chromkarbiden hinweist. Die hellen Bereiche um diese Lunker bestehen im Wesentlichen aus NiCr, wobei der Cr-Anteil, relativ zum Bereich außerhalb der Reaktionszone, geringer ist.

Mit Hilfe der Elektronenmikroskopie konnte festgestellt werden, dass durch den Laserschweißprozess bei beiden verwendeten Metalllegierungen eine relativ schmale Reaktionszone im Grenzbereich zum SiC entsteht. Neben einer Diffusion von Nickel in die SiC-Oberfläche mit möglicher Nickelsilizidbildung wurde eine Auslagerung von Kohlenstoff in die Metalloberfläche beobachtet. Die Diffusion von Metalllegierungselementen in das SiC ist jedoch relativ gering, was mit der relativ kurzen Laserpulsdauer (Reaktionszeit) beim Laserstrahlschweißen und der relativ geringen Reaktivität von SiC, aufgrund der festen Si-C Verbindung, erklärt werden kann. Eine ganz ähnliche Mikrostruktur wurde bei Dünnschichtkontakten zwischen Nickel und SiC bzw. zwischen Chrom und SiC beobachtet. In zahlreichen Veröffentlichungen werden entsprechende Reaktionszonen bei der Kontaktierung von SiC mit Nickel und Chrom mit nachfolgendem Ofenprozess zur Herstellung ohmscher Kontakte beschrieben [99], [98], [164], [161], [162], [163], [169].

Je nach verwendeter Einbrenntemperatur werden verschiedene Reaktionsmechanismen beschrieben [172]. Bei der Kontaktierung mit Nickel wird die Bildung metallreicher Silizide beobachtet und nach weiterem Tempern oberhalb 700 °C und insbesondere oberhalb 900 °C die Bildung von Ni₂Si, wobei der Kohlenstoff an der Grenzfläche zum Metall segregiert oder sich streifenförmig in den Nickelsilizidschichten anreichert. Teilweise werden auch Fehlstellen („Kirkendal voids“) im Kontaktbereich beobachtet [99], die die elektrischen Eigenschaften sowie das Alterungsverhalten beeinflussen können.

Die Ursache für die Bildung ohmscher Kontakte auf n-typ SiC ist noch nicht vollständig verstanden. Entscheidend für ein ohmsches Verhalten der Kontakte ist offenbar die Bildung von Ni₂Si bei einer Temperatur von etwa 950 °C [170]. Die Diffusion von abgespaltem Kohlenstoff und die Bildung von C-Fehlstellen durch die Dissoziation von SiC werden oftmals als maßgeblich für die Bildung ohmscher Kontakte beschrieben.

Diese Fehlstellen wirken als Donatoren mit einer Ionisierungsenergie von 0,5 eV und erhöhen somit die Nettoelektronenkonzentration im Kontaktbereich, so dass die Verarmungszone schmäler und damit die Tunnelwahrscheinlichkeit größer wird [93], [169], [171]. Dass die Bildung von C-Fehlstellen die maßgebliche Ursache für die Bildung ohmscher Kontakte ist, konnte jedoch in weiteren Experimenten nicht bestätigt werden [175]. Auch die Agglomeration von graphitförmigem Kohlenstoff an der Grenzfläche wird als möglicher Mechanismus für die Bildung ohmscher Kontakte auf SiC angesehen [90] und mit der Bildung einer relativ kleinen Schottky-Barriere begründet, die im Bereich von etwa 0,3 eV liegt [173]. Durch direktes Aufbringen von Ni₂Si durch Laserdeposition und anschließendem Tempern bei 950 °C konnten ohmsche Kontakte auf n-leitendem SiC hergestellt werden, die eine sehr glatte, nahezu defektfreie Grenzfläche zwischen dem Silizid und der SiC Oberfläche aufwiesen. Weder an der Grenzfläche noch in der Kontaktmetallisierung konnten Kohlenstoffreste nachgewiesen werden [174]. Dies spricht wiederum gegen die These, dass der ausgelagerte Kohlenstoff für das ohmsche Verhalten allein verantwortlich ist.

Bei der Reaktion zwischen Chrom und SiC bei Temperaturen zwischen 1000 °C und 1200 °C wird neben der Bildung von Chromsiliziden auch die Bildung von Chromkarbiden beobachtet [162]. Chrom bildet sowohl Silizide als auch zahlreiche Carbide. Diese Eigenschaft wirkt sich günstig auf die Stabilität von NiCr Kontakten (Ni80/Cr20) auf SiC aus, da ein Teil des freigesetzten Kohlenstoffs mit dem Chrom reagiert und nicht als elementarer Kohlenstoff an der Oberfläche akkumuliert [98].

5.3.2 Elektrische Eigenschaften

Zur Bestimmung der elektrischen Eigenschaften der Ni₉₅(Al, Mn, Si)₅-SiC bzw. Ni₉₀Cr₁₀-SiC Kontakte wurde die in Kapitel 4 (Abb. 4.9) beschriebene TLM-Kontaktgeometrie verwendet. Punktförmige Kontakte, die zur Kontaktwiderstandsbestimmung bei der Kontaktierung von Silizium beziehungsweise Eisendisilizid verwendet wurden, konnten im Falle der Kontaktierung von Siliziumkarbid nicht mit ausreichender mechanischer Stabilität hergestellt werden. Zum Einen konnten nur sehr dünne Nickellegierungsdrähte verwendet werden, zum Anderen war die Reaktionszone bei dieser Materialkombination sehr klein, so dass punktförmige Kontakte, durch die mechanische

Belastung während der Messungen, leicht ausbrechen konnten. Zur Herstellung der TLM-Struktur wurde ein Thermoelementdraht mit einer Reihe von Laserpulsen über die gesamte Probenbreite mit dem SiC verbunden und damit eine relativ große Kontaktfläche zwischen Draht und Halbleiter gebildet. Um ein Abreißen der dünnen Drähte während der Messungen zu verhindern, wurden die Drahtenden mit hochtemperaturbeständigem Keramikklebstoff auf einem keramischen Probenhalter mechanisch fixiert. Die Drähte wurden so kontaktiert, dass das eine Drahtende als Stromzuführung genutzt wurde, während über das andere Drahtende stromlos die Spannung gemessen wurde, sodass der Drahtwiderstand bei der Widerstandsmessung vernachlässigt werden konnte.

Abbildung 5.34 zeigt die bei Raumtemperatur gemessene Strom-Spannungs-Kennlinie zwischen zwei Kontakten der TLM-Struktur direkt nach dem Laserschweißprozess. Die Kontakte zeigen demnach schon nach dem Prozessieren einen linearen (ohmschen) Charakter. Trotz der relativ kurzen Laserpulsdauer reicht die Temperatur an der Grenzfläche offenbar aus, um die Prozesse, die die ohmschen Eigenschaften bestimmen, einzuleiten. Dieses Verhalten wurde bei beiden Nickellegierungen beobachtet. Aus der Literatur ist bekannt, dass zur Herstellung ohmscher Kontakteigenschaften von gesputterten Nickel-dünnschichtkontakten auf n-leitendem SiC in der Regel ein kurzzeitiger thermischer Ausglühprozess bei Temperaturen oberhalb 900 °C notwendig ist. Die Kontakte werden je nach verwendeter Einbrenntemperatur 2 bis 10 Minuten geglüht, um die für ohmsches Kontaktverhalten notwendigen Reaktionen zu aktivieren [95], [97], [98], [166].

Abbildung 5.35 zeigt den bei Raumtemperatur gemessenen Gesamtwiderstand in Abhängigkeit vom Kontaktabstand für die gesamte TLM-Struktur. Es zeigte sich, dass für die laserprozessierten Kontakte kein eindeutiger linearer Zusammenhang zwischen Widerstand und Kontaktabstand besteht. Offenbar sind die elektrischen Eigenschaften der fünf Kontakte unmittelbar nach dem Prozessieren nicht absolut gleich. Man kann davon ausgehen, dass durch den manuellen Laserschweißprozess die Prozessparameter nicht sehr gut definiert sind. Zwar können Laserpulsdauer, Laserpulsenergie und Pulsfolge definiert eingestellt werden, die Positionierung des Laserpulses auf dem Draht unterhalb der SiC-Probe, die Vorschubgeschwindigkeit der Probe, sowie der ausgeübte Anpressdruck zwischen Probe und Draht sind jedoch bedienerabhängig und führen zu

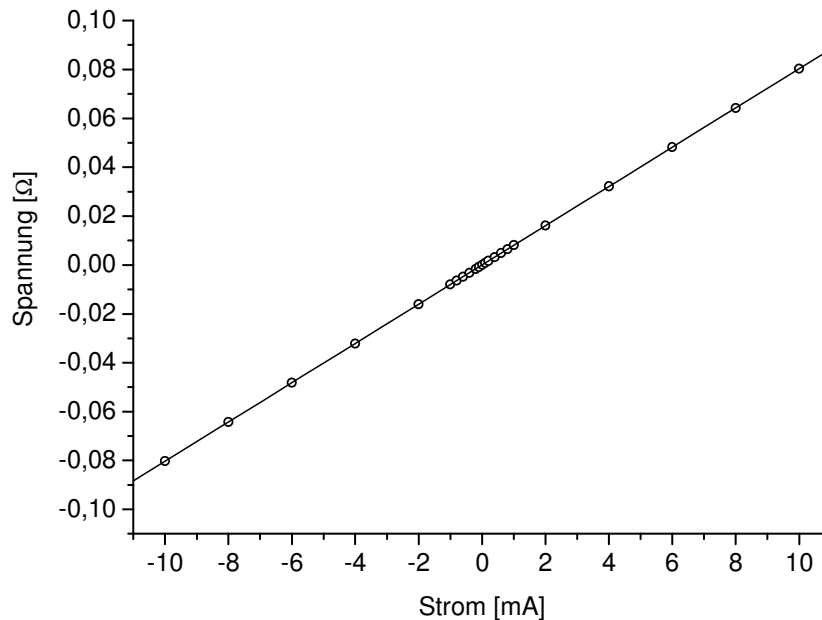


Abb. 5.34: Strom-Spannungs-Kennlinie eines SiC - Ni₉₅(Al, Mn, Si)₅ Kontaktes nach der Kontaktierung mit dem Laserschweißverfahren

einer relativ breiten Prozessstreuung. Dadurch können die elektrischen Eigenschaften der Kontakte unterschiedlich sein und die für die ohmsche Kontaktbildung verantwortlichen Prozesse nicht gleichermaßen bei allen Kontakten aktiviert sein. Zudem muss man davon ausgehen, dass die Kontaktflächen bei diesem Herstellverfahren im Gegensatz zu mikrotechnisch hergestellten Kontakten nicht gleich sind und signifikant voneinander abweichen.

Wie aus Abb. 5.35 ersichtlich ist, wird nach einer zweihundert stündigen Lagerung bei 700 °C eine sehr gute Linearität zwischen Widerstand und Kontaktabstand erreicht. Die durch die Lagerung induzierten Prozesse (Silizidbildung) führen zu einer deutlichen Reduzierung des Widerstandes und zu einem weitestgehend gleichartigen Verhalten der Kontakte der TLM-Struktur (zum Alterungsverhalten siehe folgenden Abschnitt 5.3.3).

Die Steigungen der beiden Regressionsgeraden in Abbildung 5.35 sollten in etwa gleich groß sein, wenn man davon ausgeht, dass sich die Leitfähigkeit des Halbleiters während des Temperns nicht ändert. Die Verringerung des Gesamtwiderstandes ist daher auf die Bildung einer Reaktionsschicht im Grenzbereich des Metall-Halbleiterkontaktes und

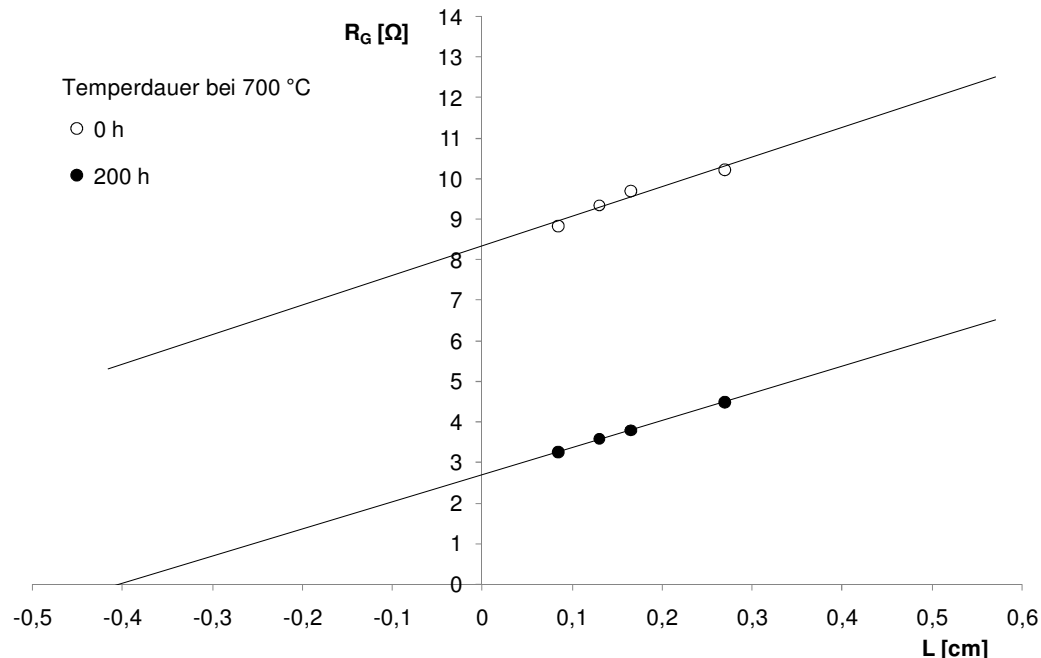


Abb. 5.35: Kontaktwiderstandsmessung SiC - Ni₉₅(Si, Mn, Al)₅ nach der Kontaktherstellung und nach 200 Stunden Tempern bei 700 °C

einer Reduzierung des Kontaktwiderstandes zurückzuführen. Berücksichtigt man die bei der verwendeten Kontaktgeometrie relativ schmalen Kontakte ($a \ll L_T$, siehe Kapitel 4.2.3) so kann der spezifische Kontaktwiderstand unter Verwendung der Formel 4.23 abgeschätzt werden. Direkt nach der Kontaktherstellung liegt der spezifische Kontaktwiderstand in einem Bereich von weniger als $3 \cdot 10^{-3} \Omega \text{cm}^2$. Nach dem Tempern verringerte sich der spezifische Kontaktwiderstand auf einen Wert $< 9 \cdot 10^{-4} \Omega \text{cm}^2$. Der spezifische Kontaktwiderstand liegt damit in einer Größenordnung, die vergleichbar ist mit den Werten, die in der Literatur für Nickelkontakte auf entsprechend dotiertem Material angegeben werden (vgl. Kapitel 3.3.1.3).

Die Messung des Kontaktwiderstandes anhand der TLM-Struktur konnte lediglich bei Raumtemperatur durchgeführt werden. Die Eigenschaften bei hohen Temperaturen wurden anhand einer Widerstandsmessung zwischen zwei benachbarten Kontaktpaaren ermittelt. Dies lässt zwar keine unmittelbare und eindeutige Aussage über die Kontakteigenschaften zu, jedoch kann im Rahmen dieser Machbarkeitsstudie und beim

Vergleich mit Literaturangaben ein Eindruck über die zu erwartenden Eigenschaften gewonnen werden. Zudem lässt sich die Langzeitstabilität der Kontaktsysteme und wesentliche Änderungen der Eigenschaften durch Vergleichsmessungen überprüfen. Aufgrund der äußerst guten Temperaturstabilität von SiC sowie der geringen Löslichkeit und sehr geringen Diffusionskoeffizienten von Elementen mit großer Atommasse kann davon ausgegangen werden, dass eine Änderung des Gesamtwiderstandes zwischen zwei benachbarten Kontakten im Wesentlichen auf eine Veränderung der Kontakteigenschaften zurückzuführen ist.

Die Löslichkeit von Fremdstoffen in SiC ist sehr gering. Die Angaben in der Literatur beziehen sich meist auf Untersuchungen die bei sehr hohen Temperaturen von mehr als 2500 °C durchgeführt wurden (vgl. Kapitel 0). Der geringe interatomare Abstand führt dazu, dass Diffusionskoeffizienten in SiC nur für wenige Dotierungselemente mit kleinen Atomradien und bei Temperaturen oberhalb 1800 °C mit ausreichender Genauigkeit bestimmt werden konnten. Beispielsweise wurde im Fall von Aluminium ein relativ kleiner Diffusionskoeffizient im Bereich von etwa $3 \times 10^{-14} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ bei einer Temperatur von 1800 °C gemessen [64]. Man kann daher davon ausgehen, dass bei den verwendeten Lagerungstemperaturen von 700 °C bis 750 °C zur Untersuchung der Langzeitstabilität die Diffusion und Löslichkeit der Kontaktierungselemente vernachlässigbar gering ist und sich der Widerstand des SiC Probenmaterials außerhalb des unmittelbaren Kontaktbereiches nicht signifikant ändert.

Abbildung 5.36 zeigt den Temperaturverlauf des gemessenen Gesamtwiderstandes zwischen zwei benachbarten Kontaktpaaren in Abhängigkeit von der Temperatur in einem Bereich zwischen Raumtemperatur und 850 °C. Die Temperaturmessung erfolgte hierbei mit einem externen Thermoelement, das in unmittelbarer Umgebung zur Probe im Kontakt zum keramischen Probenträger platziert wurde. Im unteren Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur und etwa 125 °C wird eine geringfügige Abnahme des Widerstandes beobachtet. Die Ursache dafür kann einerseits in einer Abnahme des spezifischen Kontaktwiderstandes liegen oder in einer Anregung von Ladungsträger aus dem Donatorniveau in das Leitungsband. Eine eindeutige Aussage kann hier nicht getroffen werden. Im folgenden Abschnitt wird jedoch gezeigt, dass der Temperaturverlauf des Widerstandes sich nach Tempern bei 700 °C im Temperaturbereich bis 200 °C signifikant ändert. Man muss daher davon ausgehen, dass die Abnahme des Gesamtwiderstan-

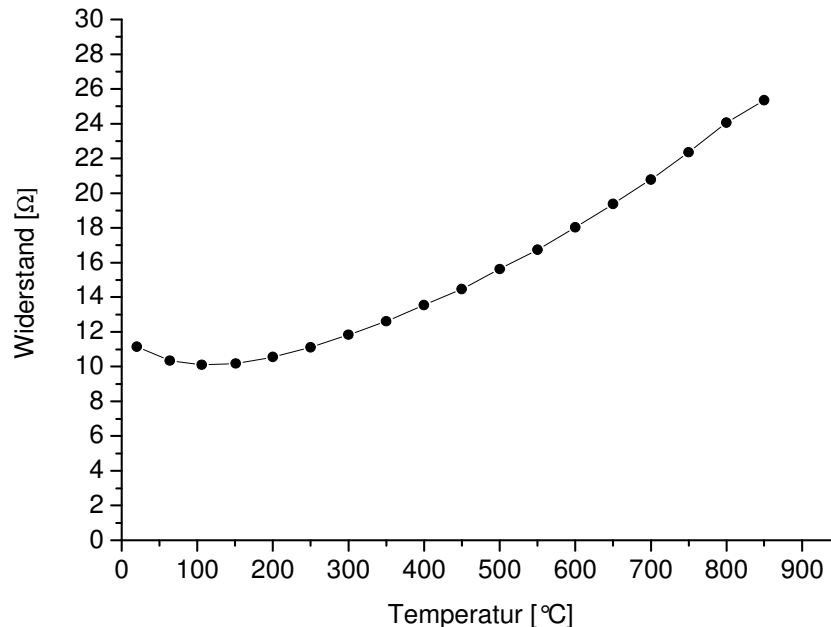


Abb. 5.36: SiC (n-leitend) – Gemessener Widerstand zwischen zwei benachbarten Nickelkontakten in Abhängigkeit von der Temperatur

des mit einer Reduzierung des spezifischen Kontaktwiderstandes mit steigender Temperatur, durch einen Anteil von thermischer Feldemission, verknüpft ist.

Mit weiter zunehmender Temperatur im Bereich zwischen 125 °C und 850 °C wird ein Anstieg des Gesamtwiderstandes beobachtet, was mit der zunehmenden Phononenstreuung im Halbleiter begründet werden kann. Eine signifikante Zunahme des spezifischen Kontaktwiderstandes mit steigender Temperatur ist theoretisch unwahrscheinlich und kann hier ausgeschlossen werden. Betrachtet man anstatt des Gesamtwiderstandes den Leitwert in Abhängigkeit von der Temperatur (in Abb. 5.37 mit logarithmischer Einteilung der Ordinatenachse) so erkennt man eine nahezu lineare Abhängigkeit des Leitwertes von der Temperatur. Unter der Annahme, dass im Temperaturbereich oberhalb 100 °C alle Ladungsträger aus dem Donatorniveau angeregt sind, so deutet die lineare Abhängigkeit auf eine Abnahme der Beweglichkeit der Ladungsträger aufgrund der zunehmenden Phononenstreuung hin, was in guter Übereinstimmung mit Angaben zur Ladungsträgerbeweglichkeit in Abhängigkeit von der Temperatur in verschiedenen

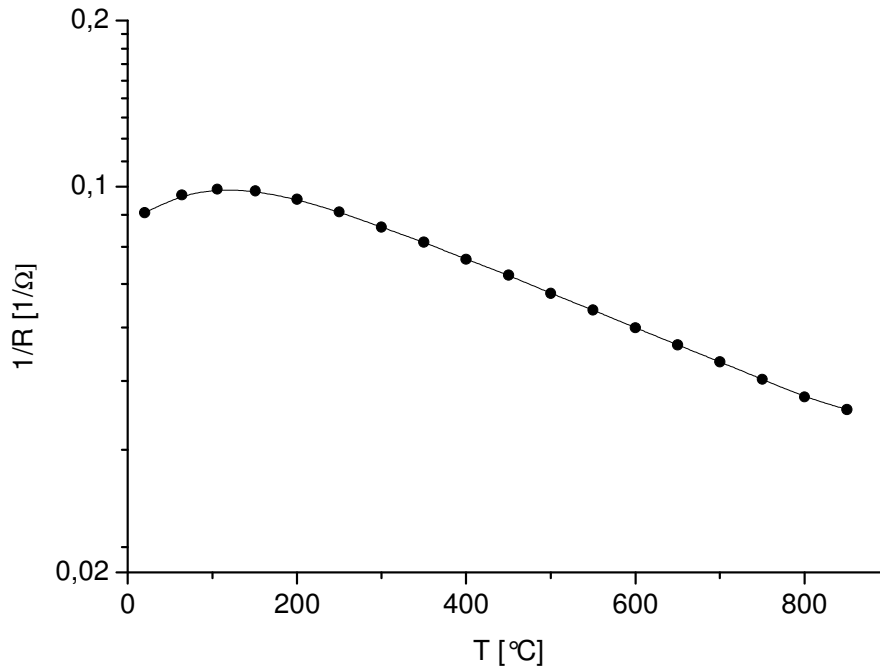


Abb. 5.37: SiC (n-leitend) - Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit

Veröffentlichungen beschrieben wird [165], [167]. Eine geringfügige Abweichung von der Linearität wurde bei der Messung bei 850 °C festgestellt. Da bei dieser Temperatur ein Einfluss intrinsischer Leitungsmechanismen nicht zu erwarten ist (die intrinsische Ladungsträgerdichte liegt bei einer Temperatur von 850 °C etwa $2,7 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$), ist diese Abweichung auf messtechnische Fehler zurückzuführen.

5.3.3 Alterung unter Temperaturbelastung

5.3.3.1 Mikrostruktur

Abb. 5.38 zeigt einen Querschliff durch einen SiC – $\text{Ni}_{95}(\text{Al}, \text{Mn})_5$ Kontakt senkrecht zur Probenoberfläche nach 1250 Stunden Tempern bei 750 °C. Man erkennt links das heller dargestellte Metall (Bereich 1) und rechts das dunkler erscheinende SiC (Bereich 4). Dazwischen hebt sich deutlich eine ungefähr 5 bis 6 µm starke Reaktionsschicht zwischen dem SiC und dem Metall ab (Bereich 2). Mittels EDX-Analyse konnte die

Zusammensetzung der Reaktionsschicht ermittelt werden. Es wurden signifikante Anteile an Nickel, Kohlenstoff sowie Silizium festgestellt, wobei der Siliziumanteil in etwa dem Anteil in der Thermoelementlegierung entsprach. In dem dunkel dargestellten SiC (Bereich 4) erkennt man im Grenzbereich zur Reaktionsschicht, ähnlich wie bei der ungetemperten Probe, einen helleren, etwa 2 μm breiten Streifen (Bereich 3), in dem ein mit zunehmendem Abstand von der Grenzfläche abnehmender Anteil an Nickel sowie zunehmender Anteil an Silizium nachgewiesen werden konnte. Der Kohlenstoffanteil war im diesem Bereich deutlich reduziert. Der Vergleich zur ungetemperten Probe (Abschnitt 5.3.1) zeigt keine visuell auffällige Veränderung der Mikrostruktur des Kontaktbereichs. Die dünne Nickelsilizidschicht (Bereich 3) könnte jedoch eine entscheidende Rolle bei den beobachteten Änderungen der elektrischen Kontakteigenschaften spielen.

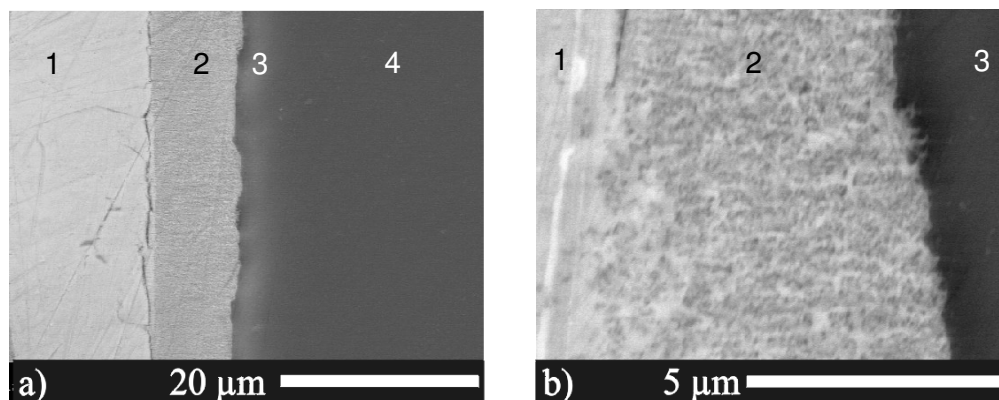


Abb. 5.38: Rückstreuelektronenbilder von Querschliffen durch einen $\text{Ni}_{95}(\text{Al}, \text{Mn}, \text{Si})_5 - \text{SiC}$ Kontakt nach einer Lagerungsdauer von 1250 Stunden bei 750 °C.



Abb. 5.39: SiC Probe mit lasergeschweißtem $\text{Ni}_{95}(\text{Al}, \text{Mn}, \text{Si})_5 - \text{SiC}$ Kontakt nach 1250 Stunden Tempern bei 750 °C in normaler Atmosphäre

So wurden im Bereich 2 und 3 eine gegenüber der ungetemperten Probe signifikant höherer Anteil an Nickel verzeichnet. Bei der ungetemperten Probe wurde im Bereich 2 ein relativ geringer Nickelanteil von bis zu 25 gew. % festgestellt, im Bereich 3 bis etwa 45 gew. %. Nach 1250 Stunden Tempern bei 750 °C konnte im Bereich 2 ein Anteil von annähernd 70 gew.% und im Bereich 3 von etwa 65 gew.% Nickel nachgewiesen werden. Dies deutet auf eine signifikante Nickeldiffusion aus dem Thermoelementmaterial und Bildung von Ni_2Si im Grenzbereich zum SiC hin. Eine wesentliche Verbreiterung der Nickelsilizidschicht im SiC (Bereich 3) gegenüber dem ungetemperten Zustand konnte nicht festgestellt werden. Dies kann mit der geringen Diffusivität von Nickel in SiC begründet werden. Die Diffusionsraten von Nickel sind in Siliziden 3,5 bis 4-fach höher als die Eigendiffusion in Nickel, in SiC dagegen bis zu achtfach geringer [172]. Die starke Si–C Bindung führt zu einer geringen Reaktionsrate zwischen dem Nickel und dem SiC bei 750 °C, so dass sich die Nickelsilizidschicht nicht wesentlich verbreitert. Ein Zunehmender Nickelanteil und die Bildung von Ni_2Si dürfte jedoch der entscheidende Grund für die beobachtete signifikante Änderung der elektrischen Eigenschaften des Kontaktes verantwortlich sein, die im Folgenden Abschnitt betrachtet werden.

Die festgestellten mikrostrukturellen Veränderungen decken sich mit Beobachtungen aus verschiedenen Veröffentlichungen. Dabei wurde festgestellt, dass sich nach einer kurzzeitigen Hochtemperaturlagerung bei Temperaturen oberhalb 900 °C zur Aktivierung ohmscher Leitungsprozesse, sowie bei Langzeittempern von mehr als 100 Stunden bei Temperaturen oberhalb 400 °C derartige Ni_2Si Strukturen mit Kohlenstoffauslagerungen ausbilden [96], [99], [97], [170], die für die Bildung ohmscher Kontakte verantwortlich sind.

In Abbildung 5.38a erkennt man zudem einen Riss an der Grenzfläche zwischen dem Metall und Nickelsilizidschicht. Dieser Mikroriss kann entweder bei der Präparation des Querschliffs entstanden sein oder von den unterschiedlichen thermomechanischen Eigenschaften von Metall und Silizidschicht herrühren. Nickelsilizide sind in der Regel spröde und haben im Vergleich zu den Metallen geringe thermische Ausdehnungskoeffizienten, was sich auf die mechanische Stabilität der Kontakte auswirken kann. Bei Nickel–SiC Kontakten, die über einen langen Zeitraum von mehreren hundert Stunden bei Temperaturen von mehr als 700 °C gelagert wurden, wurde eine Versprödung des dün-

nen nickelhaltigen Thermoelementdrahtes, insbesondere im unmittelbaren, Kontaktbereich festgestellt. Für einen dauerhaften Einsatz bei hohen Temperaturen müssen deshalb besondere Maßnahmen getroffen werden um eine mechanische Zerstörung des Kontaktes zu verhindern. Bei den hier durchgeführten Versuchen wurden die Thermoelementdrähte mit elektrisch isolierenden, keramischen Klebstoff fixiert. Die Betrachtung der elektrischen Eigenschaften zeigen jedoch, dass der Riss vermutlich erst nach dem Lagerungstest, z.B. während der Präparation des Querschliffs entstanden ist, da im Verlauf des Temperns keine signifikante Zunahme des Widerstandes festgestellt wurde.

5.3.3.2 Elektrische Eigenschaften

Während des Temperns der Proben bei 700 °C beziehungsweise 750 °C wurde der Widerstand zwischen einem Kontaktpaar fortlaufend gemessen. Der dabei gemessene Widerstand setzt sich aus dem Widerstand des SiC-Materials und dem Kontaktwiderstand der beiden Metall-Halbleiter-Kontakte zusammen. Aufgrund der aus der Literatur bekannten sehr guten Temperaturstabilität von SiC kann man davon ausgehen, dass signifikante Änderungen des gemessenen Widerstandes allein durch die Änderung der Kontakteigenschaften verursacht werden.

Bei allen Versuchen wurden vergleichbare Beobachtungen bezüglich der Änderung des Widerstandes gemacht. Abbildung 5.40 zeigt die Änderung des elektrischen Widerstandes eines SiC–Ni₉₅(Al, Mn, Si)₅ Kontaktpaares in Abhängigkeit der Temperdauer. Danach steigt der Widerstand in den ersten ein bis zwei Stunden Tempern zunächst geringfügig an. Im weiteren Alterungsverlauf wird dann eine signifikante Abnahme des Widerstandes beobachtet bis sich nach etwa 100 bis 200 Stunden Tempern der Widerstand stabilisiert und sich praktisch kaum noch ändert.

Die Beobachtung deckt sich mit der Änderung des Kontaktwiderstandes von ohmschen Ni – SiC Kontakten während des Temperns bei 500 °C unter Stickstoffatmosphäre [99] und Ti/TaSi₂/Pt Kontakten auf SiC während einer Lagerung bei einer Temperatur von 500 °C beziehungsweise 600 °C an Luft [168]. Bei beiden beschriebenen Kontaktsystemen wurde in den ersten 1 bis 3 Stunden eine Zunahme und dann mit fortlaufendem Tempern eine Abnahme des Kontaktwiderstandes beobachtet, der sich nach einer gewissen Temperdauer stabilisierte. Oxidation, Abbau von Oberflächenzuständen sowie die

Reaktion zwischen Metall und Halbleiter wurden hier als Ursache für die Änderung des spezifischen Kontaktwiderstandes identifiziert.

Im Falle lasergeschweißter Nickel–SiC Kontakte kann man davon ausgehen, dass die Bildung von Ni_2Si , das in den Mikrostrukturuntersuchungen nach dem Tempern nachgewiesen werden konnte, für die Abnahme des Kontaktwiderstandes verantwortlich ist. In zahlreichen Veröffentlichungen wird bei der Kontaktierung mit Nickel die Bildung metallreicher Silizide beobachtet und bei weiterem Tempern oberhalb 700 °C die Bildung von Ni_2Si [99], [98], [164], [161], [162], [163], [170], was für das ohmsche Verhalten verantwortlich gemacht wird.

Eigene Experimente haben gezeigt, dass entsprechend geringe Widerstände durch kurzeitiges Tempern unter Vakuum (Rapid Thermal Annealing) von 5 Minuten bei einer Temperatur von 1200 °C und nachfolgender Lagerung für 2 Stunden bei 800 °C erreicht werden. Die erhöhten Temperaturen beschleunigen den Prozess der Nickeldiffusion und

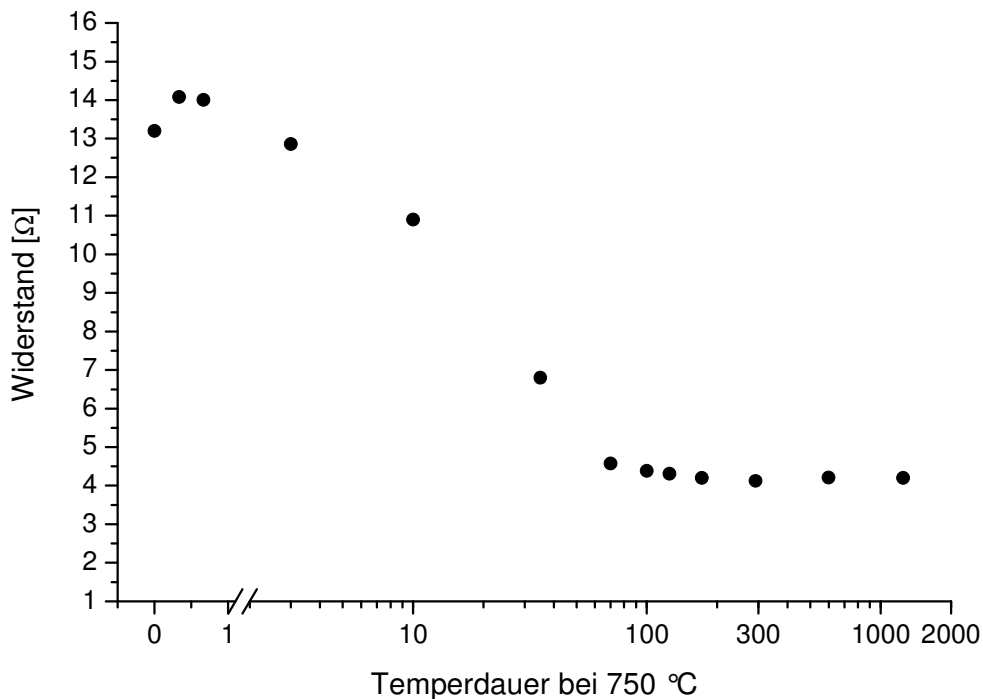


Abb. 5.40: Änderung des Widerstandes zwischen zwei SiC – $\text{Ni}_{95}(\text{Al}, \text{Mn}, \text{Si})_5$ Kontakten in Abhängigkeit von der Temperdauer bei 750 °C (logarithmische Darstellung). Der Widerstand wurde bei einer Temperatur von 750 °C gemessen.

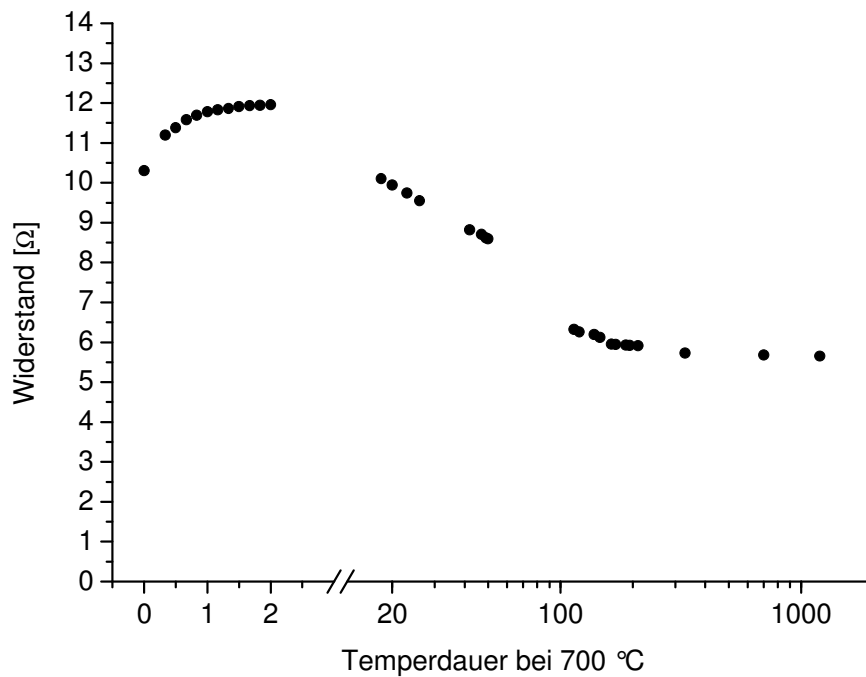


Abb. 5.41: Änderung des Widerstandes zwischen zwei SiC – $\text{Ni}_{90}\text{Cr}_{10}$ Kontakten in Abhängigkeit von der Temperdauer bei 700 °C (logarithmische Darstellung)

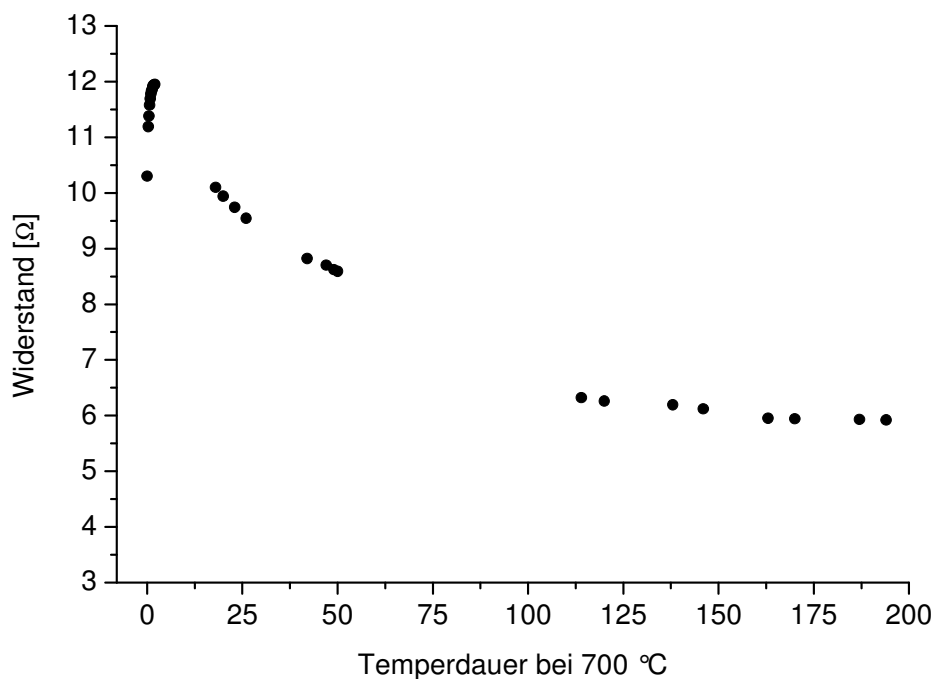


Abb. 5.42: Änderung des Widerstandes zwischen zwei SiC – $\text{Ni}_{90}\text{Cr}_{10}$ Kontakten in Abhängigkeit von der Temperdauer bei 700 °C (lineare Darstellung bis 200 Stunden)

Ni₂Si-Bildung, so dass hier schon nach relativ kurzer Zeit ein geringerer Kontaktwiderstand erreicht wird. Beim Tempern bei 700 °C bzw. 750 °C dauert dieser Umwandlungsprozess entsprechend länger, so dass erst nach einer Temperdauer von etwa 150 bis 200 Stunden ein geringerer, stabiler Widerstandswert erreicht wird. Im weiteren Verlauf des Lagerungsversuches wurde keine signifikante Änderung des Widerstandes festgestellt. Man kann davon ausgehen, dass die Bildung Ni₂Si abgeschlossen und sich damit stabile Phasen im Kontaktbereich zwischen der Nickellegierung und dem SiC gebildet haben. Ein signifikanter Unterschied der elektrischen Eigenschaften zwischen Kontakten mit den beiden Legierungen Ni₉₅(Al, Mn, Si)₅ und Ni₉₀Cr₁₀ konnte nicht festgestellt werden.

Zwei Thermoelemente vom Typ K (Ni₉₅(Al, Mn, Si)₅, Ni₉₀Cr₁₀) wurden in derselben Art und Weise wie die Einzeldrähte an eine SiC-Probe geschweißt. Der Kontaktpunkt des Thermoelementpaares lag dabei etwa in der Mitte der Probe. Der Gesamtwiderstand zwischen den beiden Metall-Halbleiterkontakten wurde unmittelbar nach dem Laserschweißprozess und erneut nach 330 Stunden Tempern in Abhängigkeit von der Temperatur im Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur und 700 °C gemessen (Abb. 5.43).

Der Temperaturverlauf des Widerstandes unmittelbar nach der Herstellung der Kontakte zeigt, in Analogie zu der Abb. 5.36 untersuchten Probe, eine Abnahme des Widerstandes im Temperaturbereich zwischen 20 und 150 °C. Oberhalb 150 °C wird wieder eine Zunahme des Widerstandes gemessen, was mit der zunehmenden Elektron-Phonon-Streuung begründet werden kann. Interessant ist das geänderte Temperaturverhalten des Widerstandes nach 330 Stunden Tempern bei 700 °C. Der Widerstand hat sich mit der zunehmenden Bildung von Ni₂Si verringert. Vergleicht man die beiden Temperaturverläufe vor und nach dem Tempern, so kann man folgende Unterschiede feststellen. Im Temperaturbereich oberhalb etwa 550 °C nimmt der Widerstand der ungetemperten Probe stärker zu als der der gealterten Probe. Für diesen steileren Anstieg sind Umwandlungsprozesse im Kontaktbereich verantwortlich, die bei allen betrachteten Proben zu einer Zunahme des Widerstandes während der ersten Stunden der Hochtemperaturlagerung geführt haben und offenbar bei Temperaturen oberhalb 500 °C wirksam werden. Ein ähnliches Verhalten wurde schon bei den beschriebenen Kontaktsystemen Silizium-Wolfram und Eisendisilizid-Platin/Rhodium beobachtet und mit der Auflösung

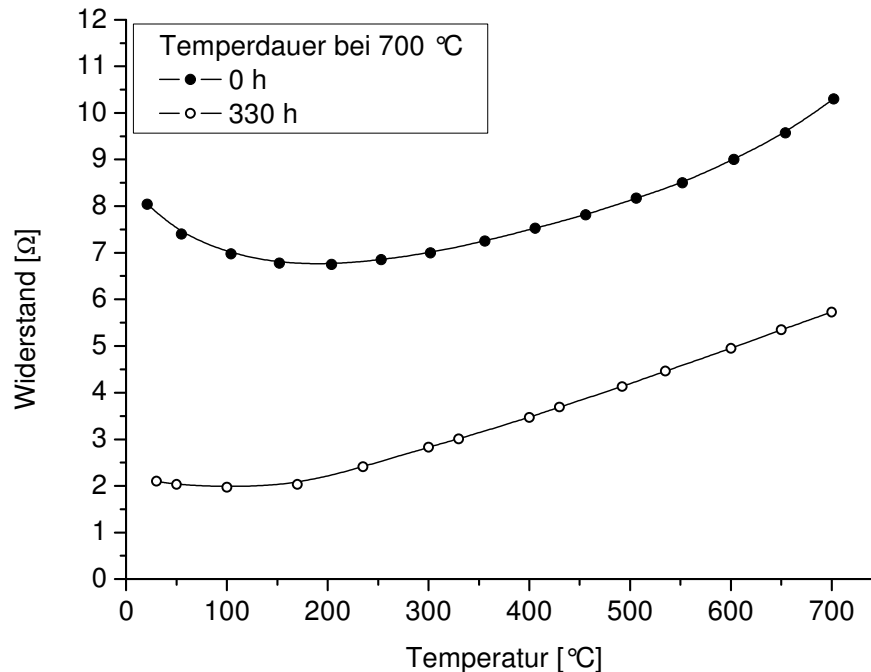


Abb. 5.43: Temperaturabhängigkeit des Widerstandes zwischen zwei SiC-Thermoelement K Kontakten nach 0 Stunden und 330 Stunden Lagerung bei 700 °C

metastabiler Phasen begründet.

Ein deutlicher Unterschied ist auch im Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur und etwa 300 °C erkennbar. Wenn man davon ausgeht, dass das Halbleitermaterial durch Tempern keine Änderung seiner elektrischen Eigenschaften erfahren hat, so kann die Änderung des Temperaturverlaufs des Widerstandes nur mit einer Änderung des Kontaktwiderstandes begründet werden. Dass die Änderung des Gesamtwiderstandes auf eine Verringerung des spezifischen Kontaktwiderstandes zurückzuführen ist, wurde anhand der Kontaktwiderstandsmessung vor und nach dem Auslagerungsprozess nachgewiesen (vgl. Abb. 5.35).

Der Temperaturverlauf des Widerstandes der ungetemperten Probe deutet darauf hin, dass hier noch ein Anteil thermische Feldemission einen Beitrag zum Kontaktwiderstand beiträgt und die Ladungsträger erst bei höherer Temperatur und damit ansteigender

thermischer Energie die dort schmalere Potentialbarriere durchtunneln. Oberhalb 150 °C verringert sich der spezifische Kontaktwiderstand mit zunehmender Temperatur aufgrund der thermischen Energie der Ladungsträger und führt zu einer Abnahme des Gesamtwiderstandes.

Die Bildung von Ni_2Si im Verlauf des Temperns führt zu einer wesentlichen Reduzierung der Schottky-Barriere und damit zu einer signifikanten Abnahme des spezifischen Kontaktwiderstandes. Die Barrierenhöhe von Ni_2Si liegt im Bereich von etwa 0,35 eV und ist damit im Vergleich zur Barrierenhöhe von etwa 1 eV für ungetemperte Nickelkontakte relativ gering [95].

5.3.4 Zusammenfassende Bewertung des SiC-Ni-Kontaktsystems

Für die Kontaktierung von SiC wurden nickelhaltige Thermoelementlegierungen ausgewählt. Nickel ist als gutes Kontaktmaterial für die Kontaktierung von SiC bekannt. Die Bildung von Nickelsiliziden, insbesondere Ni_2Si , bei kurzzeitigem Glühen bei Temperaturen oberhalb 900 °C führt zu geringen Kontaktwiderständen mit ohmschem Charakter.

Für die Kontaktierung von SiC mit dem Laserschweißverfahren wurde eine Durchstrahlungsmethode entwickelt, mit der dünne Thermoelementdrähte mechanisch stabil mit dem SiC verbunden werden konnten. Die so hergestellten Kontakte wiesen einen relativ geringen Kontaktwiderstand auf, der sich im Laufe einer Hochtemperaturlagerung bei 700 °C bis 750 °C noch deutlich verringerte. Die Änderung der elektrischen Eigenschaften wurde durch die Bildung von Ni_2Si verursacht. Vergleichbare diffusionsgesteuerte Prozesse mit Änderung der Mikrostruktur und der elektrischen Eigenschaften wurden bereits bei mikrotechnisch hergestellten Nickel-Dünnschichtkontakten auf SiC beobachtet.

Der Vorteil des Laserschweißverfahrens liegt bei diesem Kontaktsystem darin, dass der Nickellegierungsdraht zur äußeren Kontaktierung verwendet werden kann. Bei Dünnschichtsystemen muss in der Regel eine weitere, für den Drahtbondprozess notwendige, Metallisierung (z.B. Gold) aufgebracht werden. Die Diffusion von Gold bei erhöhten Temperaturen erfordert meist eine zusätzliche Diffusionsbarriere sowie deutlich reduzierte Einsatztemperaturen. Limitierend bei den lasergeschweißten Kontakten ist die Ver-

sprödung der nickelhaltigen Thermoelemente durch Hochtemperaturoxidation, was sich auf die mechanische Stabilität des Kontaktsystems auswirkt. Hier sind weitere thermomechanische Untersuchungen sowie Versuche zur thermischen Wechselbeständigkeit dieses Kontaktsystems notwendig.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Zur elektrischen Kontaktierung thermischer Halbleitersensoren, für einen Einsatz in einer hochempfindlichen DSC („differential scanning calorimetry“) Analyse oder als Wärmeflussensor auf temperaturbelasteten Bauteilen, müssen spezielle Kontaktsysteme entwickelt werden. Je nach Einsatztemperaturbereich sind die Halbleiter Silizium, Eisendisilizid oder Siliziumkarbid geeignet. Silizium kann je nach Dotierung bis zu einer Maximaltemperatur von 350 bis 500 °C verwendet werden, Eisendisilizid, welches als gutes thermoelektrisches Material bekannt ist sowie der Breitbandhalbleiter Siliziumkarbid sogar bis zu einer Temperatur von etwa 800 °C eingesetzt werden. Entscheidend ist hierbei die Entwicklung geeigneter und temperaturstabiler, ohmscher Metall-Halbleiterkontakte, die unter den extremen Bedingungen langfristig ausreichende mechanische Stabilität und keine signifikanten Änderungen der elektrischen Eigenschaften aufweisen.

Durch die Verwendung von Thermoelementen soll neben dem Sensorsignal gleichzeitig die Temperatur unmittelbar am Metall-Halbleiter-Kontakt gemessen werden. Mit dem Laserschweißverfahren wurde eine geeignete Methode zur prozesssicheren Herstellung dieser speziellen Kontaktsysteme gefunden.

Kontaktierung von Silizium

Die Herstellung eines hochempfindlichen Sensorkopfes auf Halbleiterbasis für die Anwendung in einer DSC erfordert die Entwicklung ohmscher Metall-Halbleiterkontakte für einen Einsatztemperaturbereich von -150 °C bis 450 °C. Standardthermoelementdrähte vom Typ K wurden verwendet, um neben dem Sensorsignal die Temperatur an der Messstelle, der Tiegelaufstandsfläche, zu bestimmen. Zur Vermeidung von Nickel-diffusion aus der Thermoelementlegierung in den Halbleiter, wurde Wolfram als Kontaktmaterial und Diffusionssperre verwendet. Eine 50 µm dicke Wolfram-Folie wurde mittels Laserschweißverfahren mit dem Silizium verbunden. Neben einer sehr guten mechanischen Stabilität weisen die so hergestellten Kontakte außerordentlich gute elektrische Eigenschaften sowie eine sehr gute Langzeitstabilität unter Temperaturbelastung

und thermomechanischer Beanspruchung auf. Eine durch das Laserschweißen verursachte Agglomeration von Dotierstoff im Grenzbereich des Metall-Halbleiterkontaktes führt, auch bei der Verwendung von relativ gering dotiertem Halbleitermaterial, zu einem sehr geringen spezifischen Kontaktwiderstand über den gesamten Einsatztemperaturbereich. Die Verwendung von gering dotiertem Material ist vorteilhaft, da dadurch die Sensorempfindlichkeit aufgrund des höheren Seebeck-Koeffizienten signifikant gesteigert werden kann. Über einen weiten Temperaturbereich von 78 K bis 720 K wurde nur eine sehr geringe Abhängigkeit des spezifischen Kontaktwiderstandes von der Temperatur beobachtet, was auf einen vorherrschenden Tunnelstrom hinweist und mit einer hohen Dotierung des Kontakt-bereiches erklärt werden kann.

Bei Langzeitlagerungstests bis zu einer Temperatur von 450 °C und einem thermischen Wechsellast im Temperaturbereich zwischen -170 °C und 450 °C wurde eine sehr gute thermische sowie thermomechanische Beständigkeit dieses Kontaktsystems nachgewiesen.

Zur Beurteilung der Mikrostruktur, sowie zur Überprüfung der chemischen Stabilität wurden Rasterelektronenstrahl- und EDX-Untersuchungen an Querschliffen durch die Kontakte vor und nach den Stresstests durchgeführt. Die Mikrostrukturuntersuchungen der lasergeschweißten Kontakte zeigten eine Wolframsilizidbildung und in die Siliziumoberfläche eingelagertes Wolfram mit dendritischer Struktur. Eine signifikante Änderung der Mikrostruktur nach mehr als 3000 Stunden Lagerung bei 450 °C wurde nicht beobachtet, was die gute chemische und thermische Stabilität dieses Kontaktsystems bestätigte.

Geringe Kontaktwiderstände sind in vielen Anwendungen Voraussetzung für die Funktion des Zielsystems. Das Laserschweißverfahren ist demnach für spezielle Kontaktsysteme, z.B. für einen halbleitenden DSC-Sensor, überaus vorteilhaft, da es nicht nur kostengünstig und flexibel ist, sondern neben der hohen mechanischen Belastbarkeit auch die elektrischen Eigenschaften der Kontakte durch die Dotierungs-segregation deutlich verbessert. Eine aufwändige Dotierung des Kontaktbereichs mit den üblichen mikrotechnischen Verfahren, wie beispielsweise durch Ionenimplantation, ist hier nicht erforderlich.

Bei Verwendung einer geeigneten Kontaktgeometrie ist eine Automatisierung des Laserschweißverfahrens möglich. Dies ist insbesondere in Hinblick auf eine Serienfertigung sinnvoll, um die Herstellungskosten gering und die Qualität der Kontakte gleichmäßig hoch zu halten. Das Laserschweißverfahren zur Kontaktierung von Halbleitern könnte auch für andere Industriezweige interessant sein, erfordert aber unter Umständen eine Verkleinerung der Kontaktgeometrie.

Kontaktierung von Eisendisilizid

Eisendisilizid (FeSi_2) ist als temperaturstabiles, thermoelektrisches Halbleitermaterial bekannt und wird in Thermogeneratoranwendungen bei Temperaturen von bis zu $800\text{ }^\circ\text{C}$ eingesetzt. Dieses Material ist im Gegensatz zu Silizium für Anwendungen bei hohen Temperaturen oberhalb $500\text{ }^\circ\text{C}$ geeignet.

Für die Kontaktierung von FeSi_2 wurden Pt/Rh Thermoelemente verwendet, die für den Temperaturbereich oberhalb $450\text{ }^\circ\text{C}$ und unter atmosphärischen Bedingungen besser geeignet sind als die Thermoelementtypen E und K. Typische, in der Halbleiterfertigung verwendete, Diffusionsbarrieren wie die Refraktärmetalle Wolfram, Titan oder Tantal sind für den Einsatz oberhalb $450\text{ }^\circ\text{C}$ unter atmosphärischen Bedingungen ungeeignet, da diese bei hohen Temperaturen dazu neigen heftig zu oxidieren. Die Thermoelementdrähte aus Pt/Rh wurden direkt mittels Laserschweißen auf das Eisendisilizid geschweißt. Zum Einsatz kamen Aluminium-dotiertes (p-leitend) sowie Kobalt-dotiertes (n-leitend) Eisendisilizid mit einer Dotierungskonzentration in der Größenordnung von 10^{19} cm^{-3} bzw. 10^{21} cm^{-3} . Auch bei diesem Kontaktsystem wurde, aufgrund der relativ hohen Dotierung des Halbleiters, ein sehr geringer Kontaktwiderstand gemessen, der nur eine geringe Temperaturabhängigkeit zeigte.

Mikrostrukturuntersuchungen an den lasergeschweißten Kontakten zeigten eine Reaktionsschicht mit typischer zellulärer Struktur im Grenzbereich zwischen dem Pt/Rh und dem FeSi_2 . Bei einer Langzeitlagerung über 650 Stunden bei $800\text{ }^\circ\text{C}$ wurde insbesondere bei der Aluminium-dotierten Probe eine signifikante Änderung der Mikrostruktur und des spezifischen Kontaktwiderstandes beobachtet. Diffusion der Thermoelementlegierungselemente Platin und Rhodium sowie dem Dotierstoff Aluminium und die Bildung neuer Phasen im Kontaktbereich führen hier zu einer Änderung der elektri-

schen Eigenschaften des Kontaktes. Dagegen weisen Kontakte auf einer Kobalt-dotierten Probe eine bessere chemische Stabilität unter Temperaturbelastung auf. Hier wurde eine im Vergleich zur Aluminium-dotierten Probe nur geringfügige mikrostrukturelle Änderung sowie ein nur geringfügiger Anstieg des spezifischen Kontaktwiderstandes festgestellt.

Eine sehr gute thermomechanische Stabilität des FeSi_2 -Pt/Rh Kontaktsystems konnte mittels Thermowechseltest und Thermoschocktest im Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur und 800 °C nachgewiesen werden, was auf die gute Übereinstimmung der thermischen Ausdehnungskoeffizienten von FeSi_2 , Platin und Rhodium zurückzuführen ist.

Für einen dauerhaften Einsatz dieses Kontaktsystems bei einer Temperatur von 800 °C ist auch bei dem Kobalt-dotierten Material mit einer Änderung der Kontakteigenschaften zu rechnen. Weiterführende Alterungsuntersuchungen bei reduzierten Temperaturen und mit statistisch relevanten Probenmengen sind erforderlich, um die Maximaltemperatur für einen industriellen Einsatz dieses Kontaktsystems zu ermitteln.

Kontaktierung von Siliziumkarbid

Die Herstellung von Metall-SiC Kontakten erfordert, aufgrund der geringen Reaktivität und der relativ festen Si-C Bindung, hohe Prozesstemperaturen, was die Herstellung ohmscher Kontakte auf SiC erschwert. Da SiC, aufgrund der breiten Bandlücke, für die verwendete Laserwellenlänge (1064 nm) nahezu transparent ist, musste ein besonderes Herstellungsverfahren entwickelt werden. Als geeignet erwies sich eine Durchstrahlungsmethode. Dabei wurde ein dünner Thermoelementdraht mit einem Durchmesser von 50 µm unter der SiC Probe platziert und durch mehrere Laserpulse lokal geschmolzen so dass das Metall mit der SiC-Oberfläche reagierte. Es wurden nickelhaltige Thermoelementlegierungen verwendet, die eine relativ gute thermische Beständigkeit aufweisen und sich prozesssicher mit dem SiC verschweißen ließen. Nickel ist als Kontaktmaterial für die Herstellung niederohmscher Kontakte auf n-leitendem SiC bekannt. Mit Nickel wurden die bisher geringsten Kontaktwiderstände auf Siliziumkarbid realisiert.

Mittels Laserschweißen konnten relativ gut haftende Kontakte mit ohmschem Charakter hergestellt werden. Die Bildung einer wenige μm starken Nickelsilizidschicht, nachgewiesen durch REM und EDX, bestimmt die elektrischen Eigenschaften dieses Kontaktsystems. Bei einer Temperaturlagerung bei 700 bis 750 °C nimmt der Kontaktwiderstand durch Nickeldiffusion und Bildung von Nickeldisilizid an der Metall-Halbleiter-Grenzfläche zunächst rasch ab, bis nach etwa 100 Stunden Tempern ein konstanter Wert erreicht wird, der sich bei weiterer Lagerung kaum noch verändert.

Aufgrund begrenzter Materialverfügbarkeit konnte nur eine relativ geringe Menge an Proben für Lagerungstests hergestellt werden. Für einen industriellen Einsatz sind weitere Untersuchungen mit statistisch relevanten Mengen erforderlich.

Nachteilig erwies sich die Versprödung des dünnen Nickellegierungsdrahtes, insbesondere im unmittelbaren Bereich der Kontaktstelle. Für einen dauerhaften Einsatz dieses Kontaktsystems sollte daher ein Verfahren entwickelt werden, bei dem oxidationsbeständige Zuleitungsdrähte in einem nachfolgenden Prozessschritt mit dem Nickelsilizid verbunden werden. Alternativ kann ein Oxidationsschutz auf die Thermoelementdrähte aufgebracht werden. Auch hier sind entsprechende Verfahren zu entwickeln.

7 Literaturverzeichnis

- 1 Müller E., Rauscher L., Bähr G., Schilz, J.: Heat flow sensor for the thermal analysis made of semiconducting TE material. Proc. 16th Int. Conf. on Thermoelectrics, (1997)
- 2 Rauscher L.: Siliziumbasierte thermische Sensorik bis 700K - Numerische Modellierung und experimentelle Optimierung. Dissertation, Rheinische-Westfälische Technische Hochschule Aachen (2002)
- 3 Flüglein, E.; Hollering, M., Rampke, T.: Visualization of smallest energetic effects by means of a high sensitivity DSC sensor. ICCT 2002 (2002)
- 4 Ernst H., Müller E., Kaysser W. A.: Thermal stability of laser welded thermocouple contacts to Si for high temperature thermal sensor application. Microelectronics Reliability - Reliability of Electron Devices, Failure Physics and Analysis, 40 (2000), 8-10, S. 1683-1688
- 5 Ernst H., Müller E., Kaysser W.A.: High temperature stable contacts for thermoelectric sensors and devices. Proc. 20th Int. Conf. on Thermoelectrics (2001), S. 521-524
- 6 Morin F.J., Maita J.P.: Electrical Properties of Silicon Containing Arsenic and Boron. Phys. Rev. 96 (1954), 1, S. 28
- 7 Geballe T.H., Hull G.W.: Seebeck Effect in Silicon. Phys. Rev. 98 (1955), 4, S. 940 - 947
- 8 Herring C.: Theory of thermoelectric power in semiconductors. Phys. Rev. 96 (1954), 5, S. 1163
- 9 Golikova O.A., Ivanova L.M., Pletyushkin A.A., Semenenko V.P.: Electrical Properties of β -SiC heavily doped with Nitrogen. Soviet Physics – Semiconductors 5 (1971), 3, S. 366 - 369
- 10 Okamoto Y., Tanaka A., Aruga A., Furuta M., Morimoto J., Miyakawa T., Fujimoto S.: Thermoelectric properties of porosity controlled SiC/B₄C. Proc. 13th Int. Conf. on Thermoelectrics (1994), S. 62-65

- 11 Okamoto Y., Aruga A., Kasai H., Morimoto J., Miyakawa T., Fujimoto S.: Temperature dependence of thermoelectric properties of SiC/B₄C. Proc. 13th Int. Conf. on Thermoelectrics (1994), S. 92-95
- 12 Okamoto Y., Aruga A., Tashiro H., Morimoto J., Miyakawa T., Fujimoto S.: Temperature dependence of thermoelectric properties of SiC/Al. Proc. 14th Int. Conf. on Thermoelectrics (1995), S. 269-273
- 13 Okamoto Y., Kato K., Morimoto J., Miyakawa T.: A study for thermoelectric properties of Ni doped SiC sintered thermoelectric semiconductor. Proc. 16th Int. Conf. on Thermoelectrics (1997), S. 236-239
- 14 Pai C.-H.: Thermoelectric properties of p-type silicon carbide. Proc. 17th Int. Conf. on Thermoelectrics (1998), S. 582-586
- 15 Inai H., Okamoto Y., Morimoto J.: Thermoelectric properties of sintered SiC doped with Ge. Materials Science Forum (Functionally Graded Materials) 308-311 (1999), S. 659-664
- 16 Schumann J., Griessmann H., Heinrich, A.: Doped β -FeSi₂ as thin film thermoelement sensor material. Proc. 17th Int. Conf. on Thermoelectrics (1998), S. 221-225
- 17 Müller E., Schackenberg K., Ernst H., de Groote E., Kaysser W.A.: FeSi₂ for Sensor Application - Control of Functional Properties by Composition. Functional Materials. Band 13, Weinheim, Wiley VCH, (2000), S. 409-414
- 18 Müller E., Schackenberg K., Kaysser W.A.: Iron Disilicide for High Temperature Thermal Sensors. Proc. 5th European Workshop on Thermo-elektrics, Pardubice, European Thermoelectric Society, (1999), S. 70-75
- 19 Müller E., Schackenberg K.: Funktionsgradiertes FeSi₂ für thermische Sensoren. Verbundwerkstoffe und Werkstoffverbunde. Weinheim, Wiley-VCH, (1999), S. 614-619
- 20 Drasar C., Ernst H., Kaibe H.T., Rauscher L., Müller E., Kaysser W.A.: Segmented FGM for linearization of the characteristics of β -FeSi₂ based thermal sensors. Proc. 20th Int. Conf. on Thermoelectrics (2001), Piscataway, NJ, USA., IEEE, S. 298 - 302

-
- 21 Drasar C., Ernst H., Müller E., Kaysser W. A.: Linearization of the Characteristics of a FGM thermal sensor made from β -FeSi₂. Hrsg.: Pan, W.: Materials Science Forum. Band 423 - 425 (2001), Ütikon-Zürich, Switzerland, Trans Tech Publications Ltd., S.453-460
 - 22 Ootsuka T., Liu Z., Osamura M., Fukuzawa Y., Ootogawa N., Nakayama Y., Tanoue H., Makita Y.: β -FeSi₂ based metal-insulator-semiconductor devices formed by sputtering for optoelectronic applications. Materials Science and Engineering B. (2005), 124-125, S. 449-452
 - 23 Birkholz U., Schelm J.: Mechanism of electrical conduction in β -FeSi₂. Phys. Stat. Sol. Band 27 (1968), S. 413-425
 - 24 Hemminger W., Höhne G.W.H.: Calorimetry - Fundamentals and Practice. Weinheim, Wiley-VCH, (1984)
 - 25 Höhne G.W.H., Hemminger W., Flammersheim H.-J.: Differential Scanning Calorimetry, 2. Auflage, Springer Verlag, Berlin (2003)
 - 26 Harman G.: Wire Bonding in Microelectronics; Materials, Processes, Reliability, and Yield. 3. Auflage, New York, McGraw-Hill, 2010
 - 27 Ono H., Nakano T., Ohta T.: Diffusion Barrier Effects of Transition Metals for Cu/M/Si Multilayers (M=Cr, Ti, Nb, Mo, Ta, W). Appl. Phys. Lett. 64 (1994), 12, S. 1511-1513
 - 28 Chen J., Colinge J.-P.: Tungsten Metallization Technology for High Temperature Silicon-on-insulator Devices. Mat. Sci. and Eng. B 29 (1995), S. 18-20
 - 29 Wang S.J., Tsai H.Y., Sun S.C., Shiao M.H.: Thermal stability of sputtered tungsten carbide as diffusion barrier for copper metallization. Journal of Electrochemical Society 148 (2001), 9, S. G500-G506
 - 30 So F.C.T., Kolawa E., Zhao X.-A., Pan E.T.-S., Nicolet M.-A.: W_xN_{1-x} alloys as diffusion barriers between Al and Si. J. Appl. Phys. 64 (1988), 5, S. 2787-2789
 - 31 Babcock S.E., Tu K.N.: Titanium-Tungsten contacts to Silicon. II. Stability against Aluminium penetration. J. Appl. Phys. 59 (1986), 5, S. 1599-1605

- 32 Bergstrom D.B., Petrov I., Greene J. E.: Al/Ti_xW_{x-1} metal/diffusion-barrier bi-layers: Interfacial reaction pathways and kinetics during annealing. J. Appl. Phys. 82 (1997), 5, S. 2312-2323
- 33 Mukesh Kumar, Rajkumar, Dinesh Kumar, Paul A. K.: Thermal stability of tantalum nitride diffusion barriers for Cu metallization formed using plasma immersion ion implantation. Microelectronic Engineering 82 (2005), S. 53-59
- 34 Chang K.-M., Yeh Ta-Hsun, Deng I.-C., Shih C.-W.: Amorphouslike chemical vapor deposited tungsten diffusion barrier for copper metallization and effects of nitrogen addition. J. Appl. Phys. 82 (1997), 3, S. 1469-1475
- 35 Reid J.S., Kolawa E., Garland C.M., Nicolet M.-A., Cardone F., Gupta D., Ruiz R.P.: Amorphous (Mo, Ta, or W)-Si-N diffusion barriers for Al metallizations. J. Appl. Phys. 79 (1996), 2, S. 1109-1115
- 36 Wiley J.D., Dening D.C.: The Characterization of High Temperature Electronics for Future Aircraft Engine Digital Electronic Control Systems. Proc. of the American Control Conference (1988), S. 1831-1836
- 37 Kolawa E., Reid J.S., Chen J., Nicolet M.-A., Ruiz R.: Reliability of high temperature metallizations with amorphous ternary diffusion barriers. Transactions of the First High Temperature Electronics Conference (1991), S. 131-136
- 38 Dening D.C., LaCombe D.J., Christou A.: Reliability of High Temperature I²L Integrated Circuits. 22nd Annual Proc. Reliability Physics (1984), S. 30-36
- 39 Ernst H., Rauscher L., Bähr G., Müller E., Kaysser W.A.: Long-term stability and thermal cycling of thermocouple contacts to Si up to 350 °C. Proceedings of third European conference on high temperature electronics (1999), S. 87-90
- 40 Metev S.M., Veiko V.P.: Laser-Assisted Microtechnology. 2. Auflage, Springer Verlag, Berlin, 1998
- 41 White C.W., Percy P.S.: Laser and electron beam processing of materials. Academic Press, New York, 1980
- 42 Geiger M., Schmidt M.: Temperaturfest Kontaktieren. Laser Praxis, 1998
- 43 Fleckenstein M., Fröhlich T., Brassel J.-O., Geiger M.: Innovationen beim Laserstrahllöten. LaserOpto 31 (1999), S. 54-57

-
- 44 Gillner A., Holtkamp J., Hartmann C., Olowinsky A., Gedicke J., Klages K., Bosse L., Bayer A.: Laser applications in microtechnology. *J. of Materials Processing Technology* 167 (2005), S. 494-498
- 45 Chabicovsky R., Nicolics J., Musiejovsky L.: Investigation of a laser soldering process for the interconnection of thin film sensors with sputtered multilayer metallizations. *J. Vac. Sci. Technol. A* 11 (1993), 4, S. 1464-1469
- 46 Alemán M., Streek A., Regenfuß P., Mette A., Ebert R., Exner H., Glunz S.W., Willeke G.: Laser micro-sintering as a new metallization Technique for Silicon Solar Cells. *Proc. 21st European Photovoltaic Solar Energy Conference* (2006)
- 47 Tucci M., Talgorn E., Serenelli L., Salza E., Izzi M., Mangiapane P.: Laser fired back contact for silicon solar cells. *Thin Solid Films* 20 (2008), S. 6767-6770
- 48 Glunz S.W.: New concepts for high-efficiency silicon solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 18-19 (2006), S. 3276-3284
- 49 Sze S.M.: *Physics of Semiconductor Devices*. 2. Auflage, John Wiley & Sons, New York, 1981
- 50 Rhoderick E.H., Williams R.H.: *Metal-Semiconductor Contacts*. 2. Auflage, Clarendon Press, Oxford, 1988
- 51 Yu A. Y. C.: Electron tunneling and contact resistance of metall-Silicon contact barriers. *Solid-State Electronics* 13 (1970), S. 239-247
- 52 Cohen S.S., Gildenblatt G. Sh.: *VLSI Electronics Microstructure Science; Metal-Semiconductor Contacts and Devices*. Band 13, Academic Press, London, 1986
- 53 Chang C.Y., Fang Y.K., Sze S.M.: Specific contact resistance of metal-semiconductor barriers. *Solid-State Electronics* 14 (1971), S. 541-550
- 54 Poate J.M., Mayer J.W.: *Laser annealing of semiconductors*. Academic Press, New York, 1982
- 55 Hrsg.: Niedrig H.: *Bergmann Schaefer Lehrbuch der Experimentalphysik, Optik*. Band 3. 10. Auflage, de Gruyter, Berlin, 2004
- 56 von Allmen M., Blatter A.: *Laser-Beam Interactions with Materials*. 2. Auflage, Springer-Verlag, Berlin, 2008

- 57 Bäuerle D.: Laser Processing and Chemistry. 2. Auflage, Springer-Verlag, Berlin, 1996
- 58 Kittel Ch.: Einführung in die Festkörperphysik. 12. Auflage, Oldenbourg Verlag, München, 1999
- 59 Spitzer W., Fan H.Y.: Infrared absorption in n-type silicon. Phys. Rev. 108 (1957), S. 268-271
- 60 Fowler A.B., Hodgson R.T.: Selective laser annealing. Appl. Phys. Lett. 36 (1980), 11, S. 914-915
- 61 Falk R.A.: Near IR absorption in heavily-doped silicon: An empirical approach. Proc. Int. Symp. Testing and Failure Analysis (2000), S. 121-127
- 62 Gottstein G.: Physikalische Grundlagen der Materialkunde. 3. Auflage, Springer-Verlag, Berlin, 2007
- 63 Thurber W.R., Mattis R.L., Liu Y.M., Filliben J.J.: Resistivity-dopant density relationship for phosphorous-doped Silicon. J. of the Electrochemical Society 13 (1980), S. 1807-1812
- 64 Hrsg.: Harris G.L.: Properties of Silicon Carbide; EMIS Datareview Series. 13. Auflage, INSPEC, London, 1995
- 65 Properties of Silicon; EMIS Datareview Series. Band 4, INSPEC, London, 1988
- 66 Porter L.M., Davis R.F.: A critical review of ohmic and rectifying contacts for Silicon Carbide. Mat. Sci. & Eng. B. 34 (1995), S. 83-105
- 67 Dimitriadis C.A., Werner J.H., Logothedidis S., Stutzmann M., Weber J., Nesper R.: Electronic properties of semiconducting β -FeSi₂ films. J. Appl. Phys. 68 (1990), 4, S. 1726-1734
- 68 Arushanov E., Bucher E., Kloc Ch., Kulikova O., Kulyuk L., Siminel A.: Photoconductivity in n-type β -FeSi₂ single crystals. Phys. Rev. B. 52 (1995), S. 20-23
- 69 Stöhrer U.: Hochtemperaturmessung der Transportgrößen mit der Harman-Methode an höherem Mangansilizid und Eisendisilizid. Dissertation, Universität Karlsruhe, 1993
- 70 Meax K.: Hrsg.: van Rossum M.: Properties of Metal Silicides. EMIS Datareviews Series, Band 14. INSPEC, London, 1995

-
- 71 Seeger K.: Semiconductor Physics. 9. Auflage, Springer-Verlag, Berlin, 2004
- 72 Henisch K.K.: Semiconductor contacts. Clarendon Press, Oxford, 1984
- 73 Mead C.A., Spitzer W.G.: Fermi Level Position at metal-semiconductor interfaces. Phys. Rev. 134 (1964), S. A713-A716
- 74 Hagen S.H.: Surface barrier diodes on Silicon Carbide. J. Appl. Phys. 39 (1968), 3, S. 1458-1461
- 75 Waldrop J.R., Grant R.W., Wang Y.C., Davis R.F.: Metal schottky barrier contacts to alpha 6H-SiC. J. Appl. Phys. 72 (1992), 10, S. 4757-4760
- 76 Waldrop J.R., Grant R.W.: Schottky barrier hight and interface chemistry of annealed metal contacts to alpha 6H-SiC: Crystal face dependance. Appl. Phys. Lett. 62 (1993), 21, S. 2685-2687
- 77 Porter L.M., Bow J.S., Kim M.J., Carpenter R.W., Davis R.F.: Chemistry, microstructure, and electrical properties at interfaces between thin films of cobalt and alpha (6H) silicon carbide (0001). J. Mat. Res. 10 (1995), 1, S. 26-33
- 78 Porter L.M., Glass R.C., Davis R.F., Bow J.S., Kim M.J., Carpenter R.W.: Chemical and electrical mechanisms in Titanium, Platinum, and Hafnium contacts to alpha (6H) Silicon Carbide. Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 282 (1993), S. 471-477
- 79 Ewing D. J., Porter L. M., Wahab Q., Ma X., Sudharshan T.S., Tumakha S., Gao M., Brillson L.J.: Inhomogenities in Ni/4H-SiC Schottky barriers: Localized Fermi-level pinning by defect states. J. Appl. Phys. 101 (2007), 11, S. 114514-114514-10
- 80 Michaelson H.B.: The work functions of the elements and it's periodicity. J. Appl. Phys. 48 (1977), 11, S. 4729-4733,
- 81 Terry L.E., Wilson R.W.: Metallization systems for Silicon integrated circuits. Proc. IEEE. 57 (1969), 9, S. 1580-1586
- 82 Werner J. H., Spadaccini U., Banhart F.: Low-temperature ohmic Au/Sb contacts to n-type Si. J. Appl. Phys. 75 (1994), 2, S. 994-997
- 83 Vinod P. N.: SEM and specific contact resistance analysis of screen-printed Ag contacts formed by fire-through process on the shallow emitters of silicon solar cell. J. Mater. Sci.: Mater. Electron. 20 (2009) S. 1026-1032

-
- 84 Riffel M., Groß E., Stöhrer U.: Electrical contacts for FeSi₂ and higher manganese silicide thermoelectric elements. *Journal of Material Science* 6 (1995) S. 182-185
- 85 Liu Z., Wang S., Ootogawa N., Suzuki Y., Osamura M., Fukuzawa Y., Ootsuka T., Nakayama Y., Tanoue H., Makita Y.: A thin-film solar cell of high-quality β -FeSi₂/Si heterojunction prepared by sputtering. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 90 (2006), S. 276-282
- 86 Ootsuka T., Liu Z., Osamura M., Fukuzawa Y., Ootogawa N., Nakayama Y., Tanoue H., Makita Y.: β -FeSi₂ based metal-insulator-semiconductor devices formed by sputtering for optoelectronic applications. *Materials Science and Engineering B* 124-125 (2005), S. 449–452
- 87 Ootogawa N., Wang S., Kihara S., Liu Z., Fukuzawa Y., Suzuki Y., Osamura M., Ootsuka T., Mise T., Miyake K., Nakayama Y., Tanoue H., Makita Y.: Semiconductor-metal phase transition of iron disilicide by laser annealing and its application to form device electrodes. *Thin Solid Films* 461 (2004), S. 223-226,
- 88 Ootsuka T., Liu Z., Osamura M., Fukuzawa Y., Kuroda R., Suzuki Y.: Studies on aluminum-doped ZnO films for transparent electrode and antireflection coating of β -FeSi₂ optoelectronic device. *Thin Solid Films* 476 (2005), 1, S. 30-34
- 89 Kuchuk A.V., Guziewicz M., Ratajczak R., Wzorek M., Kladko V.P., Piotrowska A.: Long-term stability of Ni-silicide ohmic contact to n-type 4H-SiC. *Microelectronic Engineering* 85 (2008) S. 2142-2145
- 90 Barda B., Machác P., Cichon S., Machovic V., Kudrnová M., Michalcová A., Siegel J.: Origin of ohmic behavior in Ni, Ni₂Si and Pd contacts on n-type SiC. *Applied Surface Science* 257 (2010), S. 414-422
- 91 Deep C., Heuer A.H.: A low temperature route to thermodynamically stable ohmic contacts to n-type 6H-SiC. *Applied Physics Letters* 84 (2004), 7, S. 1117-1119
- 92 Eryu O., Kume T., Nakashima K., Nakata T., Inoue M.: Formation of an ohmic electrode in SiC using pulsed laser irradiation method. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 121 (1997), S. 419-421

-
- 93 Han S. Y., Lee J.-L.: Effect of interfacial reactions on electrical properties of Ni contacts on lightly doped n-type 4H-SiC. *Journal of the Electrochemical Society* 149 (2002), 3, S. G189-G193
- 94 Lamp T., Liu S., Ramalingam M.L.: Contacts for wide bandgap semiconductor materials. *AIP Conf. Proc.* 387 (1997), 1, S. 359-364
- 95 Crofton J., Porter L. M., Williams J.R.: The physics of ohmic contacts to SiC. *Phys. stat. sol. (b)* 202 (1997), S. 581-603
- 96 Crofton J., McMullin P.G., Williams J.R., Bozack M.J.: High temperature ohmic contact to n-type 6H-SiC using Nickel. *J. Appl. Phys.* 77 (1995), 3, S. 1317-1319
- 97 Rastegaeva M.G., Andreev A.N., Petrov A.A., Babanin A.I., Yagovkina M.A., Nikitina I.P.: The influence of temperature treatment on the formation of Ni-based Schottky diodes and ohmic contacts to n-6H-SiC. *Mat. Sci. & Eng. B* 46 (1997), S. 254-258
- 98 Luckowski E.D., Delucca J.M., Williams J.R., Mohny S.E., Bozack M.J., Isaacs-Smith T., Crofton J.: Improved ohmic contact to n-type 4H and 6H-SiC using Nichrome. *J. Electron. Mat.* 27 (1998), 4, S. 330-334
- 99 Marinova Ts., Kakanakova-Georgieva A., Krastev V., Kakanakov R., Neshev M., Kassamakova L., Noblanc O., Arnodo C., Cassette S., Brylinski C., Pecz B., Radnoczi G., Vinceze Gy.: Nickel based ohmic contacts on SiC. *Mat. Sci. & Eng. B* 46 (1997), S. 223-226
- 100 Anikin M.M., Rastegaeva M.G., Syrkin A.L., Chuiko I.V.: Ohmic contacts to Silicon Carbide devices. Hrsg.: Harris G.L., Spencer, M.G., Yang C.Y.: Amorphous and Crystalline Silicon Carbide III. *Springer Proc. in Physics. Band 56.* Springer-Verlag, Berlin, 1992, S. 183-189
- 101 Petit J.B., Neideck C.S., Salupo C.S., Larkin D.J., Powell J.A.: Metal contacts to n- and p-Type 6H-SiC: Electrical Characteristics and High Temperature Stability. Hrsg.: Spencer, M.G., Devaty R.P., Edmond J.A., Khan M.A., Kaplan R., Rahman M.: *Institute of Physics Conference Series. Band 137.* Institute of Physics, 1994, S. 679-682
- 102 Oder T.N., Williams J.R., Bryant K.W., Bozack M.J., Crofton J.: Low resistance ohmic contacts to n-SiC using Niobium. *Materials Science Forum* 338-342, Trans Tech Publications, Uetikon (Switzerland), 2000, S. 997-1000

-
- 103 Chaddha A.K., Parsons J.D., Kruaval G.B.: Thermally stable, low specific resistance ($1.3 \cdot 10^{-5} \Omega \text{cm}^2$) TiC ohmic contacts to n-type 6H alpha-SiC. Appl. Phys. Lett. 66 (1995), 6, S. 760-762
- 104 Teraji T., Hara S., Okushi H., Kajimura K.: Ideal ohmic contact to n-type 6H-SiC by reduction of Schottky-barrier height. Appl. Phys. Lett. 71 (1997), 5, S. 689-691
- 105 Getto R., Freytag J., Kopnarski M., Oechsner H.: Characterization of sputtered Titanium silicide ohmic contacts on n-Type 6H-Silicon Carbide. Mat. Sci. & Eng. B 61-62 (1999), S. 270-274
- 106 Kriz J., Scholz T., Gottfried K., Leibelt J., Kaufmann C., Gessner T.: Metal disilicide contacts to 6H-SiC. Materials Science Forum. 264-268, Trans Tech Publications, Uetikon (Switzerland), 1998, S. 775-778
- 107 Lundberg N., Östling M.: CoSi₂ ohmic contacts to n-type 6H-SiC. Solid State Electron. 38 (1995), 12, S. 2023-2028
- 108 Gambino J.P., Colgan E.G.: Silicides and Ohmic Contacts. Materials Chemistry and Physics 52 (1998), S. 99-146
- 109 Brillson L.J.: Contacts to semiconductors, fundamentals and technology. Noyes Publications, Park Ridge (New Jersey), 1993
- 110 Nason T.C., Yang G.-R., Park K.-H., Lu T.-M.: Study of silver diffusion into Si(111) and SiO₂ at moderate temperatures.. J. Appl. Phys. 70 (1991), S. 1392-1396,
- 111 Boltaks B.I., Hsüeh Shih-yin: Diffusion, solubility and the effect of Silver impurities on electrical properties of Silicon. Soviet Physics - Solid State 2-11 (1961), S. 2383-2388
- 112 Thompson R.D., Gupta D., Tu K.N.: Low temperature diffusion and solubility of Ni in p-doped Czochralski-Grown Si. Phys. Rev. B 33 (1985), 4, S. 2636-2641,
- 113 Spit F.H., Gupta D., Tu K.N.: Diffusivity and solubility of Ni (63Ni) in monocrystalline Si. Phys. Rev. B. 39 (1989), 2, S. 1255-1260,
- 114 Landolt-Börnstein: Hrsg.: Madelung O., Schulz M., Weiss H.: Physics of Group IV Elements and III-V Compounds. Landolt-Börnstein New Series, Group III, Crystal and Solid State Physics. 17. Auflage, Springer, Berlin, 1984

-
- 115 Graff K.: Metal impurities in Silicon-device fabrication. 2. Auflage, Springer, Berlin, 2000
- 116 Istratov A.A., Flink C., Hieslmair H., Weber E.R., Heiser T.: Intrinsic diffusion coefficient of interstitial Copper in Silicon.. Phys. Rev. Lett. 81 (1998), 6, S. 1243-1246
- 117 Dezsi I., Fetzer, Cs., Szücs I.: Phases of Cobalt-Iron ternary disilicides. Appl. Phys. Lett. 72 (1998), 22, S. 2826-2828
- 118 Tani J., Kido H.: Mechanism of electrical conduction of Mn-doped β -FeSi₂. J. Appl. Phys. 86 (1999), 1, S. 464-467,
- 119 Federov M.I., Khazan M.A., Kaliazin A.E., Zaitsev V.K., Kartenko N.F., Engalychev A.E.: Properties of Iron Disilicide doped with Ru, Rh and Pd. Proc. 15th Int. Conf. on Thermoelectrics. (1996), S. 75-78,
- 120 Tani J., Kido H.: Thermoelectric properties of Pt-doped β -FeSi₂. J. Appl. Phys. 88 (2000), 10, S. 5810-5813
- 121 Hrsg.: Shimura F., Willardson R.K., Weber E.R., Beer A.C.: Oxygen in Silicon (Semiconductors and Semimetals). Band 42, Academic Press, New York, 1994
- 122 Fuller C.S., Ditzemberger J.A., Hannay N.B., Buehler E.: Resistivity changes in Silicon induced by heat treatment. Phys. Rev. 96 (1954), S. 833
- 123 Kaiser W., Frisch H.L., Reiss H.: Phys. Rev. 112 (1958), S. 1546
- 124 Landolt-Börnstein: Hrsg.: Madelung O., Schulz M., Weiss H.: Physics of Group IV Elements and III-V Compounds. Landolt-Börnstein New Series, Group III: Crystal and Solid State Physics. 17. Auflage, Springer, Berlin, 1982
- 125 Boughaba S., Mathiot D.: Deep level spectroscopy characterization of Tungsten-related deep levels in Silicon. J. Appl. Phys. 69 (1991), 1, S. 278-283
- 126 Ando T., Isomae S., Munakata C., Abe T.: Deep-level transient spectroscopy on p-type silicon crystals containing Tungsten impurities.. J. Appl. Phys. 70 (1991), 10, S. 5401-5403
- 127 Fujisaki Y., Ando T., Kozuka H., Takano Y.: Characterization of Tungsten-related deep levels in bulk Silicon crystal.. J. Appl. Phys. 63 (1988), 7, S. 2304-2306,

-
- 128 Schmidt J., Pohl P., Bothe K., Brendel R.: Advances in contactless Silicon defect and impurity diagnostics based on lifetime spectroscopy and infrared imaging. *Advances in Optoelectronics*, 2007, *Article ID 92842*
- 129 Diez S.: Lebensdauerspektroskopie metallischer Defekte in Silizium und Analyse monokristalliner Materialalternativen. Dissertation, Universität Konstanz, 2009
- 130 Arushanov E., Kloc Ch., Bucher E.: Impurity band in p-Type β -FeSi₂. *Phys. Rev. B*. 50. (1994), 4, S. 2653-2656
- 131 Kojima T.: Semiconducting and thermoelectric properties of sintered Iron disilicide. *Phys. Stat. Sol. (a)* 111 (1989), S. 233-242
- 132 Komabayashi M., Hijikata K., Ido S.: Effects of some additives on thermoelectric properties of FeSi₂ thin films. *Jap. J. Appl. Phys.* 30 (1991), 2, S. 331-334
- 133 Arushanov E., Schön J.H., Lange H.: Transport properties of Cr-doped β -FeSi₂. *Thin Solid Films* 381 (2001), S. 282-286
- 134 Tomm Y., Ivanenko L., Irmscher K., Brehme St., Henrion W., Sieber I., Lange H.: Effects of doping on the thermoelectric properties of semiconducting Iron disilicide. *Mat. Sci. & Eng. B* 37 (1996), S. 215-218
- 135 Brehme S., Ivanenko L., Tomm Y., Reinsperger G.-U., Strauß P., Lange H.: Hall effect investigations of doped and undoped β -FeSi₂. *Mat. Res. Symp. Proc.* 402 (1996), S. 355-360
- 136 Griessmann H., Heinrich A., Schumann D., Elefant D., Pitschke W., Thomas J.: Thermoelectric transport properties, structure investigations and applications of doped β -FeSi₂ thin films. *Proc. 18th Int. Conf. on Thermoelectrics* (1999)
- 137 Tani J., Kido H.: Electrical properties of Co-doped and Ni-doped β -FeSi₂. *J. Appl. Phys.* 84 (1998), 3, S. 1408-1411
- 138 Hasaka M., Morimura T., Harano T., Kondo S.: Configurations of Pt and Mn in Iron disilicides. *Materials Characterization* 35 (1995), S. 195-198
- 139 Lebedev A.A.: Deep level centers in Silicon Carbide: A review. *Semiconductors* 33 (1999), 2, S. 107-130
- 140 Dalibor T., Pensl G., Nordell N., Schöner A.: Electrical Properties of Titanium acceptor level in Silicon Carbide. *Phys. Rev. B*. 55 (1997), 20, S. 13618-13624

-
- 141 Achziger N., Grillenberger J., Witthuhn W.: Band Gap States of V and Cr in 6H-Silicon Carbide. *Appl. Phys. A.* 65 (1997), S. 329-331
- 142 Ewvaraye A.O., Smith S.R., Mitchel W.C.: Examination of electrical and optical properties of Vanadium in bulk n-type Silicon Carbide. *J. Appl. Phys.* 76 (1994), 10, S. 5769-5772
- 143 Grillenberger J., Pasold G., Witthuhn W., Achziger N.: Deep levels of Tantalum in Silicon Carbide and incorporation during crystal growth.. *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001), 15, S. 2405-2407
- 144 Achziger N., Pasold G., Sielemann R., Hülsen C., Grillenberger J., Witthuhn W.: Tungsten in Silicon Carbide: Band-gap states and their polytype dependence. *Phys. Rev. B.* 62 (2000), 19, S. 12888-12895
- 145 Touloukian Y.S., Kirby R.K., Taylor R.E., Desai P.D.: Thermal expansion, metallic elements and alloys. *Thermophysical Properties of Matter. Band 12*, Plenum Press, New York, 1976
- 146 Touloukian Y.S., Kirby R.K., Taylor R.E., Desai P.D.: Thermophysical properties of matter - thermal expansion - nonmetallic solids. Plenum Press, New York, 1977
- 147 Schlichting J., Czack G., Koch-Bienemann E., Kuhn P., Schröder F.: Properties of crystalline Silicon Carbide. *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, Si, Silicon. Band B2. 8. Auflage*, Springer-Verlag, Berlin, 1984
- 148 Slack G.A., Batram S.F.: Thermal Expansion of Some Diamondlike Crystals. *J. Appl. Phys.* 46 (1975), S. 89-98
- 149 Campbell I.E., Sherwood E.M.: *High Temperature Materials and Technology*, Wiley & Sons, New York, 1967
- 150 Hrsg.: Landolt Bernstein: *Stoffwerte und Verhalten von metallischen Werkstoffen. Band 4*, Springer Verlag, Berlin, 1964
- 151 Kofstad P.: *High-Temperature Oxidation of Metals*. John Wiley & Sons, New York, 1966
- 152 Kuphal E.: Low resistance ohmic contacts to n- and p-InP. *Sol. State Electronics.* 24 (1981) S. 69-78

- 153 Zhang H.: Über die elektrischen und optischen Eigenschaften von Siliziumkarbid (6H-SiC). Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, 1991
- 154 Ruge I.: Halbleiter-Technologie. 2. Auflage, Springer-Verlag, Berlin, 1984
- 155 Shockley W.: AF Avionics Lab. Tech. Rep. No. AL TDR 64-207 Appendix B., Wright Patterson Air Force Base, Ohio, 1964
- 156 Berger H.H.: Models for contacts to planar devices. Solid State Electron. 15 (1972), S. 145-158
- 157 Reeves G.K., Harrison H.B.: Obtaining the specific contact resistance from transmission line model measurements. IEEE Electron Device Lett. EDL-3 (1982), 5, S. 111-119
- 158 Reeves G.K., Leech P.W., Harrison H.B.: Understanding the sheet resistance parameter of alloyed ohmic contacts using a transmission line model. Sol. State Electron. 38 (1995), 4, S. 745-751
- 159 Riffel M.: Diplomarbeit, Universität Karlsruhe, 1992
- 160 Ernst H.: Elektronische Transportmessungen zur Untersuchung der Langzeitstabilität von pulvermetallurgisch hergestelltem Eisendisilizid. Diplomarbeit, Universität Bonn, 1998
- 161 Chou T.C., Joshi A., Wadsworth J.: Solid state reactions of SiC with Co, Ni and Pt. J. Mater. Res. 6 (1991), S. 796-809
- 162 Park J. S., Landry K., Perepezko J.H.: Kinetic control of Silicon Carbide / metal reactions. Mat. Sci. & Eng. A 259 (1999), S. 279-286
- 163 Goesmann F., Schmid-Fetzer R.: Metals on 6H-SiC: Contact formation from the materials science point of view. Mat. Sci. & Eng. B 46 (1997), S. 357-362
- 164 Bozack M.J.: Surface studies on SiC as related to contacts. Phys. stat. sol. (b) 202 (1997), S. 549-580
- 165 Mickevicius R., Zhao J.H.: Monte carlo study of electron transport in SiC. J. Appl. Phys. 83 1998, 6, S. 3161-3167
- 166 Williams J.R., Bozack M.J., Isaac-Smith T., Luckowski E.D., Meadows C., Crofton J., McMullin P.G.: High temperature ohmic and Schottky contacts to n-type 6H-SiC using Nickel. AIP Conference Proceedings 325 (1995) S. 137-143

-
- 167 Barret D.L., Campbell R.B.: J. Appl. Phys. 38 (1967), 1, S. 53
- 168 Okojie R.S., Spry D., Krotine J., Salupo C., Wheeler D.R.: Stable Ti/TaSi₂/Pt ohmic contacts on n-Type 6H-SiC epilayer at 600 °C in air. Materials Research Society Symposium Proceedings 622
- 169 Nikitina I. P., Vassilevski K. V., Wright N. G., Horsfall A. B., O'Neill A. G., Johnson C. M.: Formation and role of graphite and nickel silicide in nickel based ohmic contacts to n-type silicon carbide. J. Appl. Phys. 97 (2005), 8, S. 83709-83709
- 170 Pe'cz B.: Contact formation in SiC devices. Applied Surface Science 184 (2001), S. 287-294
- 171 Han S. Y., Shin J.-Y., Lee B.-T., Lee J.-L.: Microstructural interpretation of Ni ohmic contact on n-type 4H-SiC. J. Vac. Sci. Technol. B. 20 (2002), 4, S. 1496-1500
- 172 Aleksandrov O.V., Kozlovski V. V.: Simulation of interaction between Nickel and Silicon Carbide. Semiconductors 43 (2009), 7, S. 885-891
- 173 Seyller Th., Emtsev K.V., Speck F., Gao K.-Y., Ley L.: Schottky barrier height between 6H-SiC and graphite: Implication for metal/SiC contact formation. Applied Physics Letters 88 (2006), S. 242103-1 - 242103-3
- 174 Cole M. W., Joshi P. C., Ervin M.: Fabrication and characterization of pulse laser deposited Ni₂Si. J. Appl. Phys. 89 (2001), 8, S. 4413-4416
- 175 Calcagno L., Zanetti E., La Via F., Roccaforte F., Raineri V., Libertino S., Gianazzo F., Mauceri M., Musumeci P.: Schottky-Ohmic transition in nickel silicide/SiC system: Materials Science Forum 433-436 (2003), S. 721-724
- 176 Burns G. W., Scroger M. G., Strouse G. F., Croarkin M. C., Guthrie W. F.: Temperature-Electromotive Force Reference Functions and Tables for the Letter-Designated Thermocouple Types Based on the ITS-90, National Institute of Standards and Technology (U.S.) Monograph 175 (1993), S. 63

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als Doktorand am Institut für Werkstoffforschung des Deutschen Zentrums für Luft- und Raumfahrt in Köln. An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Mitarbeitern für die gute Zusammenarbeit bedanken.

Herrn Prof. Dr. Kaysser danke ich für die Möglichkeit, diese Arbeit am Institut anfertigen zu können, und für die ausgezeichneten Rahmenbedingungen.

Besonders herzlich danken möchte ich Herrn Prof. Dr. R. Schmechel für die Übernahme des Hauptreferats und die Unterstützung während des Promotionsverfahrens. Mein Dank gilt ebenso Herrn Prof. Dr. H. Vogt für die Übernahme des Korreferates.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. E. Müller für die Anregung zu dieser Arbeit und für die wissenschaftliche Betreuung. Die gute Zusammenarbeit und die hilfreichen Diskussionen sowie die gründlichen Korrekturen haben wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Bei allen Kollegen am Institut, insbesondere bei den Mitarbeitern der Arbeitsgruppe „Thermische Sensoren“ bedanke ich mich recht herzlich für die gute Zusammenarbeit, die hilfreichen Diskussionen sowie die Unterstützung bei den experimentellen Arbeiten, insbesondere bei Lutz Rauscher, Gerhard Bähr, Čestmír Drašar, Christian Stiewe, Dieter Platzek, Werner Schönau, Gabriele Karpinski und Antje Mrotzek.

Ganz besonders dankbar bin ich meiner Frau Heike und meinen Kindern Oskar, Lene, Anna Lotta und Mattis, für die langjährige Unterstützung und Aufmunterung. Ohne Euch hätte ich das nie geschafft. Vielen Dank Heike, dass Du mir an so zahlreichen Abenden, Wochenenden und Ferientagen den Rücken freigehalten hast.